

Estudio del daño producido por irradiación gamma, de iones y neutrones en óxido de silicio amorfo

TESIS DOCTORAL

Juan Carlos Lagomacini Llorente



Universidad Autónoma de Madrid
Facultad de Ciencias
Departamento de Física de Materiales

Directores: David Bravo Roldán
Fernando Jesús López Domínguez

Madrid, 2012

A Lucía

Agradecimientos

Agradezco de todo corazón a mis directores de tesis Fernando y David que han sabido guiarme y aconsejarme en todo momento, y enseñarme que hay que ir a “lo gordo”.

Al grupo del Ciemat por haber colaborado en todo momento, y en especial a Piedad con la que he tenido el placer de tratar y que me ha aportado en todo momento información valiosa para el desarrollo del trabajo.

También quiero agradecer a Ginés, Ángel y Pepe por permitirme jugar al fútbol en representación del departamento de Física de Materiales, y por ende, al resto de gente con quienes juego los miércoles.

Al grupo de compañeros irrepetibles del departamento, con los que me he sentido agusto y con quiénes me he reído en repetidas ocasiones: Iván, Emma, Lola, Anna, Eva, Hakima, Maria. Incluyo aquí a la gente que ya no está como Olga, Susana, Eva, Fabian, y Dipankar, con quienes compartí buenos momentos, y sobre todo a Niklas que ha sido un buen amigo y lo sigue siendo. A Guilherme, Carlos y Jorge que son el grupo de “la mesa”, que son buenos amigos y que me dan la vida todos los días; especialmente a Guilherme a quién le estaré infinitamente agradecido por ayudarme sobre todo en los momentos finales de mi tesis, y a José Luis por su generosidad y sus buenos consejos. También incluyo aquí a Cristina por proveerme de material necesario para Lucía.

Quiero mencionar aquí a mis amigos de siempre: Juanma, Nacho, Marta, Mar, Santiago, Fernando, Jonás, Joni, Juan, Patricia, Cristina, Nuria, Lupe, Ester, Mayte, David, Sara, Ruymán, Briesta y muchos más porque de alguna manera también han aguantado mis años de tesis, y porque me han dado buenos momentos cuando más lo necesitaba.

Por último, quiero agradecer a mi familia; a mis padres, a mi hermana, a mi abuela y a Álvaro a los que les debo todo y con quienes puedo contar para lo bueno y para lo malo.

A Cinta por todo su cariño, por cuidarme, por soportarme y por haberme dado a Lucía.

Índice

1. Introducción	1
2. Antecedentes	5
2.1. Estructura y tipos de defectos en a-SiO ₂	6
2.1.1. Temperatura fictiva	12
2.1.2. Efecto de las Impurezas	12
2.2. Efectos de la irradiación	15
2.2.1. Procesos de ionización	15
2.2.2. Colisión atómica o procesos “knock-on”	16
2.3. Procesos de creación de defectos paramagnéticos	20
2.3.1. Centros electrónicos: Defectos E'	20
2.3.2. Centros de hueco: Defectos NBOHC y POR	25
2.4. Difusión y reacción de especies en la red de a-SiO ₂	27
2.4.1. Teoría de la difusión	29
2.4.2. Reacciones favorecidas por la difusión en a-SiO ₂	31
3. Técnicas experimentales y métodos de análisis.	45
3.1 Resonancia paramagnética electrónica	45
3.1.1 Interacción Zeeman	46
3.1.2 Espectros de cristal pulverizado	48
3.1.3 Espectro en vidrio	50
3.1.4 Interacción hiperfina	51
3.1.5 Interacción dipolo-dipolo	52
3.1.6 Procesos de relajación y forma de línea	54
3.1.7 Espectros de los centros de oxígeno en vidrio	56
3.2 Espectroscopía de absorción	62
3.3 Equipo experimental	69
3.3.1 Características del Espectrómetro RPE	69
3.3.2 Saturación	74
3.3.3 Cálculo de concentraciones	75
3.4 Materiales estudiados	76
3.4.1 Clasificación de muestras	76
3.4.2 Irradiaciones	78

3.4.3	Tratamientos térmicos	80
4.	Irradiaciones con rayos γ	83
4.1.	Efectos de la irradiación γ	83
4.1.1.	Espectros de Resonancia paramagnética electrónica (RPE)	83
4.1.2.	Evolución en la forma de línea RPE del defecto E'_γ con la dosis de irradiación γ 92	
	a) Irradiación γ a temperatura ambiente	92
	b) Irradiación γ a 100°C y 200°C	92
4.1.3.	Evolución de la concentración de defectos paramagnéticos con la dosis de irradiación γ	94
	a) Irradiación γ a temperatura ambiente	94
	b) Irradiación γ a 100 °C y 200 °C.....	96
4.1.4.	Espectros de absorción óptica	98
	a) Absorción óptica en el visible y UV	98
	b) Absorción óptica en el infrarrojo	99
4.2.	Tratamientos térmicos posteriores a la irradiación γ	102
4.2.1.	Evolución de la forma de línea RPE del defecto E'_γ con la temperatura de blanqueo 102	
4.2.2.	Evolución de la concentración de defectos con la temperatura de blanqueo térmico. 103	
4.3.	Análisis y discusión.	106
4.3.1.	Evolución de la forma de línea RPE del defecto E'_γ con la irradiación γ	106
4.3.2.	Evolución de la forma de línea RPE del defecto E'_γ con los tratamientos térmicos. 108	
4.3.3.	Evolución de la concentración de defectos paramagnéticos con la irradiación γ a temperatura ambiente.....	110
	a) Ajustes para el defecto E'_γ	112
	b) Ajustes para el defecto NBOHC.....	118
	c) Ajustes para el defecto AlOHC.....	120
	d) Ajustes para el defecto POR.....	122
4.3.4.	Evolución de la concentración de defectos paramagnéticos con la irradiación γ a 100°C y 200°C	123
4.4.	Comportamiento de la evolución de defectos paramagnéticos en las irradiaciones γ a 100°C y 200°C en la muestra KU1.....	124
4.4.1.	Comportamiento de la evolución de defectos medidos por RPE.	124

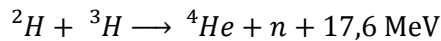
4.4.2.	Modelo de creación y aniquilación de defectos E'_γ y NBOHC en KU1 durante la irradiación a 100°C y 200°C de temperatura.....	126
a)	Ajustes para el defecto E'_γ	126
b)	Ajustes para el NBOHC.....	131
c)	Ajustes para el POR	132
4.4.3.	Estudio comparativo con la Absorción Óptica en el visible y UV.	133
a)	Defecto E'_γ	133
b)	Defecto NBOHC.....	137
4.4.4.	Difusión de especies y reacción con los centro E'_γ y NBOHC.	140
4.4.5.	Evolución de la concentración de defectos con el tratamiento térmico en KU1 144	
a)	Cinética de aniquilación del defecto E'_γ	145
4.4.6.	Discusión de los resultados en KU1.....	149
a)	Oxígeno atómico y molecular.....	149
b)	Cloro	150
c)	Hidrógeno atómico y molecular	150
d)	Agua	151
4.5.	Conclusiones de la irradiación gamma.....	155
4.5.1.	Conclusiones del tipo de sílice KU1.....	156
5.	Irradiación con neutrones.....	161
5.1.	Efectos de la irradiación con neutrones.....	161
5.1.1	Defecto E'_γ	161
5.1.2	Defectos NBOHC y POR	164
5.2.	Blanqueo térmico	167
5.2.1.	Cambios en los perfiles de línea	167
5.2.1.1.	a) Defecto E'_γ	167
5.2.1.2.	b) Defectos POR y NBOHC.....	167
5.2.1.3.	c) Línea ancha.....	170
5.2.2.	Evolución de los defectos con la temperatura de blanqueo.....	171
5.3.	Discusión	173
5.4.	Conclusiones.....	176
6	Implantación con iones de flúor	179
6.1	Efectos de la irradiación con flúor.....	179
6.1.1	Defecto E'	180

6.1.2	Defectos NBOHC y POR	181
6.2	Tratamientos térmicos	182
a)	Defecto E'	182
b)	Defectos NBOHC y POR.....	183
6.2.1	Evolución de la cantidad de defectos paramagnéticos con la temperatura de blanqueo 185	
6.3	Distribuciones SRIM	186
6.4	Discusión	188
a)	Anchura de línea	189
b)	Distribuciones SRIM y defectos paramagnéticos.....	189
6.5	Conclusiones.....	193
Apéndices:		195
Apéndice A: Estimación del ensanchamiento debido a la interacción dipolar electrónica.		195
Apéndice B: Cálculo aproximado del número de POR(II) cercanos al átomo de flúor implantado.		197

1. Introducción

La búsqueda de nuevas fuentes de energía en nuestro planeta está presente actualmente por diversas razones. Una de ellas es que las más usadas habitualmente, como por ejemplo el petróleo y el carbón, son agotables a corto plazo. Otras razones no menos importantes son el daño medioambiental que generan y el peligro de los residuos para los seres humanos, como ocurre en el caso de la energía mediante fisión nuclear. Las fuentes de energía alternativas a éstas son la energía solar y eólica entre muchas otras; son inagotables y bastante limpias, pero no hacen frente a la demanda energética que existe hoy en día debido al avance tecnológico presente y futuro en nuestra sociedad, y al incremento de la población mundial que requiere de más energía para subsistir. Por eso son necesarias nuevas fuentes de energía como la fusión termonuclear, en la que su principal materia prima es el hidrógeno presente en el agua del mar, que hace que sea casi inagotable, presenta poco daño al medio ambiente y poco riesgo para los seres humanos.

Al contrario que la fisión nuclear en la que los núcleos de los átomos se dividen para obtener energía, la fusión termonuclear se lleva a cabo por la fusión de dos núcleos para formar un tercero, que es suma de los dos que se fusionan y cuya masa es inferior. Este defecto de masa se traduce en una gran cantidad de energía conforme a la expresión de Albert Einstein $E = \Delta m c^2$. Aunque en principio las reacciones de fusión posibles son muy variadas, la más atractiva en cuanto a su eficiencia y su fiabilidad en el abastecimiento de combustible, es la reacción de fusión de deuterio y tritio (reacción D-T), en la que se genera un átomo de helio y un neutrón, liberando una energía de 17,6 MeV:



El reactor ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor), es el siguiente paso necesario para el desarrollo del proceso de fusión D-T como fuente de energía [1]. Es el proyecto de investigación en fusión más ambicioso realizado hasta la fecha y un desafío tecnológico importante para el mundo. Su objetivo es demostrar la viabilidad científica y tecnológica de la fusión por confinamiento magnético integrando la física apropiada y la tecnología, y probar elementos clave para los futuros reactores como son los materiales.

La sílice amorfa ($\alpha\text{-SiO}_2$) es un componente aislante esencial de las ventanas, lentes y fibras ópticas en los sistemas de diagnóstico del plasma y de manejo remoto que se utilizarán en ITER [2, 3]. Dada su proximidad al plasma, estos dispositivos van a estar expuestos a altos flujos de radiación gamma y de neutrones, que van a dañar este tipo de material generando defectos en y por tanto empeorando sus propiedades ópticas, en particular. Estudios de absorción óptica, foto- y radio-luminiscencia en dos tipos de sílice amorfa muy pura, KS4V y KU1, han dado buenos resultados y ahora son los principales candidatos para formar parte de estos dispositivos [4].

Aunque la sílice KS4V y KU1 son candidatos para ITER, su uso futuro todavía se encuentra en duda ya que todavía existen algunos problemas relacionados con su durabilidad y eficiencia debido a la alta irradiación de partículas (neutrones e iones) que va a estar presente en el reactor. Por esto es necesario conocer mejor los defectos y sus mecanismos de producción, y proponer otros tipos de sílice con diferente composición u otros materiales de distinta naturaleza.

El propósito de esta tesis consiste en el estudio del daño producido por la irradiación gamma, la irradiación neutrónica y la implantación con iones en diferentes tipos de α -SiO₂, incluyendo los tipos de sílice KU1 y KS4V. Como los componentes ópticos del futuro reactor efectuarán su trabajo a temperaturas de entre 100⁰C y 200⁰C también se estudia el efecto de la irradiación gamma a esas temperaturas. Para estudiar los defectos producidos, se han empleado las técnicas espectroscópicas de Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE), principalmente, y la Absorción Óptica (AO). Además las muestras de diferentes tipos de sílice irradiadas se han sometido a tratamientos térmicos para estudiar la estabilidad térmica de los defectos paramagnéticos creados por la irradiación. El objetivo de este estudio es aportar información más detallada tanto sobre los mecanismos de creación de defectos creados por la irradiación en los materiales, como sobre los de aniquilación de los mismos por efecto de la temperatura. Debido a que el método de fabricación de la sílice imprime ciertas características al material (defectos de tipo intrínseco e impurezas), también se analiza cómo influyen dichas características en estos mecanismos.

En el análisis del efecto de la irradiación gamma, se han empleado y desarrollado modelos matemáticos con el fin estudiar la cinética de evolución de defectos con la dosis, así como, la cinética de aniquilación de defectos por efecto de la temperatura. También se ha elaborado un programa de simulación por ordenador de espectros en vidrio con el fin de extraer la contribución de algunos de los defectos a los espectros RPE, cuyas líneas de absorción solapan entre sí.

Este trabajo de tesis se divide en 6 capítulos junto con esta introducción (Capítulo 1). En el capítulo 2 de antecedentes, se dan a conocer la estructura básica del óxido de silicio, los tipos de defectos que se crean en el material, los tipos de radiación y sus efectos, la difusión de especies en sílice amorfa, y las posibles reacciones tanto de producción de defectos paramagnéticos, como de aniquilación por efecto de difusión de especies. En el capítulo 3 se describen las técnicas experimentales utilizadas, así como, los tipos de sílice amorfa estudiados. En el capítulo 4, se analizan los resultados de la irradiación gamma a tres temperaturas diferentes en 7 tipos de sílice distintos. En el capítulo 5, se analizan los resultados de la irradiación neutrónica y por último en el capítulo 6, los resultados de la irradiación con flúor a 20 MeV. En cada capítulo de resultados se incluye un apartado de conclusiones.

Bibliografía

1. J. Sheffield, Reviews of Modern Physics **66** (3), 1015-1103 (1994).
2. A. Ibarra and E. R. Hodgson, Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms **218**, 29-35 (2004).
3. G. Vayakis, E. R. Hodgson, V. Voitsenya and C. I. Walker, Fusion Science and Technology **53** (2), 699-750 (2008).
4. A. Moróño and E. R. Hodgson, Journal of Nuclear Materials **258**, 1889-1892 (1998).

2. Antecedentes

Los materiales amorfos se emplean en diversos ámbitos de la ciencia y la tecnología [1]. Si se comparan con los monocristales su principal ventaja es que se pueden obtener a bajo coste, variar su índice de refracción con facilidad y fabricar fibras ópticas con ellos, además de conseguir lentes con diferentes formas.

El vidrio o sólido amorfo más simple es el óxido de silicio amorfo o $a\text{-SiO}_2$. Este material tiene buenas propiedades aislantes y térmicas. Debido a que la banda prohibida es muy grande ($\sim 8\text{-}9$ eV), el material muestra una alta transparencia desde el infrarrojo (IR) hasta el ultravioleta (UV), lo que hace que sea un material valioso para telecomunicaciones, tecnología CMOS (tecnología en circuitos integrados). Sin embargo, debido a su estructura amorfa, sus imperfecciones a nivel estructural y las impurezas que presenta debido a su proceso de fabricación se crean defectos que empeoran la transparencia en las regiones ópticas de interés.

Otro factor importante que afecta aún más la transparencia de este material consiste en la producción de defectos que tiene lugar cuando se le somete a radiación ionizante o de partículas. Este es el caso, por ejemplo, de las lentes y fibras ópticas que están expuestas a radiación de este tipo y que se utilizan en tecnología nuclear. Por ello, desde hace sesenta años hay un interés creciente en conocer cómo se comporta este material bajo irradiación, y resulta de vital importancia saber cuáles son los mecanismos de producción de defectos, cuál es la estructura de los mismos y la manera de eliminarlos, sobre todo porque la mayoría de ellos empeoran la transparencia, propiedad fundamental para su uso en cualquier ámbito tecnológico. Experimentos con radiación ionizante (rayos γ , x) [1, 2] o de partículas (neutrones, iones) [1-3] han contribuido a entender la naturaleza de estos defectos, aunque recientemente también el desarrollo de la tecnología láser que se utiliza en litografía y en la fabricación de redes de Bragg ("Bragg gratings") ha aportado nueva información valiosa al respecto, en particular información de los defectos que tienen que ver con la región del ultravioleta vacío (VUV) [1, 4].

A la hora de fabricar dispositivos basados en $a\text{-SiO}_2$, los tratamientos térmicos tienen interés tecnológico porque relajan tensiones en la red adquiridas durante el proceso de fabricación. También son usados para eliminar los defectos producidos mediante irradiación. En particular, se pueden determinar las propiedades de estos defectos midiendo a qué temperatura y bajo qué condiciones se destruyen, lo que permite a veces identificarlos, así como, conocer los mecanismos de destrucción de los mismos. Un aspecto importante de los tratamientos térmicos es la difusión de las especies en la red de $a\text{-SiO}_2$, ya que, es el mecanismo que controla la cancelación. Entre las especies más importantes que toman parte en los procesos de difusión, se encuentran el oxígeno y el hidrógeno en forma atómica y molecular. Este último es responsable en gran medida de la eliminación de los defectos producidos mediante irradiación, mejorando las propiedades ópticas del material. Esto es debido a que el hidrógeno se difunde fácilmente por la red a temperatura ambiente como se verá más adelante.

En este capítulo se va a comentar la estructura de la sílice vítrea ($\alpha\text{-SiO}_2$) y los principales defectos que se encuentran en el material. Se expondrán conceptos básicos importantes para entender los procesos de formación de defectos mediante irradiación ionizante y de partículas, así como, conceptos básicos sobre tratamientos térmicos y difusión de especies en el material.

2.1. Estructura y tipos de defectos en $\alpha\text{-SiO}_2$

La estructura del SiO_2 amorfo es una red formada con enlaces covalentes en la que cada átomo de silicio está unido a cuatro de oxígeno formando tetraedros SiO_4 y cada átomo de oxígeno está unido a dos átomos de silicio (Figura 2.1). Según la teoría de la red aleatoria de Zachariasen [5], la energía interna de un vidrio es comparable a la de su cristal correspondiente, por lo que necesariamente los poliedros que lo constituyen, en este caso tetraedros, tienen que ser similares a los que conforman el cristal análogo. Estas unidades que, al igual que en el cristal, se conectan entre sí a través de un átomo de oxígeno común a dos tetraedros, se enlazan sin embargo con gran variedad de ángulos, formando una estructura no periódica a lo largo de la red.

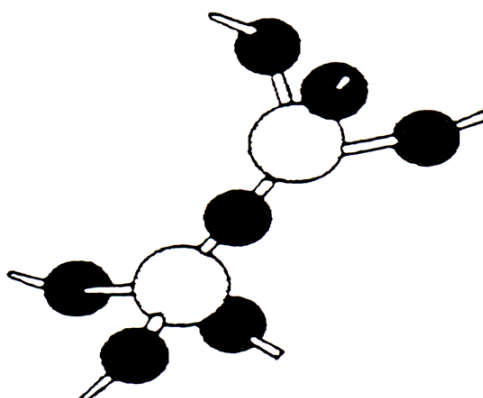


Figura 2.1. Estructura básica del SiO_2 . Los átomos de oxígeno están representados en negro y los de silicio en blanco.

Aunque no exista un orden periódico en la red sí existe un orden estructural en $\alpha\text{-SiO}_2$ que se define en cuatro rangos [6, 7]: el Rango I corresponde a la unidad básica que es el tetraedro, similar a la unidad básica en la forma cristalina como ya se ha dicho; el rango II se extiende a la interconexión entre los tetraedros; el rango III corresponde a la topología de la red y la estadística de los anillos que se forman en la misma y el rango IV, está relacionado con las fluctuaciones en la densidad a lo largo del material.

Los parámetros que definen los tetraedros y los ángulos de enlace entre ellos son fácilmente determinables para la estructura de SiO_2 cristalino. En el caso del SiO_2 amorfo la falta de periodicidad dificulta el conocimiento de la estructura mediante las técnicas experimentales de difracción de neutrones y rayos x. En el caso del SiO_2 amorfo estas técnicas experimentales confirman la teoría de Zachariasen y permiten obtener una idea bastante precisa de los

parámetros que definen el tetraedro en este material. En lo que respecta a la distribución de los ángulos entre tetraedros, los diferentes autores no parecen ponerse de acuerdo. La falta de periodicidad de la red obliga a utilizar modelos matemáticos de interpretación de los datos experimentales de difracción. Las diferencias entre los distintos modelos, dan lugar a discrepancias en las conclusiones obtenidas por distintos autores [8]. La Tabla 2.1 muestra los valores medios obtenidos de ángulos de enlace y las distancias obtenidas mediante estas técnicas experimentales.

Tabla 2.1. Valores de los ángulos de enlace y distancias en la red de a-SiO₂ [1]

Distancia (Å)		Ángulo	
Si-O	1,608	O-Si-O	109,5 ⁰
Si-Si	2,626	Si-O-Si	144 ⁰
O-O	3,077		

En lo referente a los defectos producidos en a-SiO₂, su estructura es objeto de desacuerdo entre los investigadores desde hace décadas. Sin embargo, se pueden clasificar con respecto a criterios establecidos por diferentes autores como se verá a continuación. Entre las técnicas espectroscópicas que se utilizan para el estudio de los mismos destacan la absorción óptica (AO), fotoluminiscencia (PL) y la resonancia paramagnética electrónica (RPE). Esta última, aunque sólo es aplicable a defectos paramagnéticos, es la más apropiada para conocer la estructura del defecto y la que más se ha utilizado en vidrios desde que Sands la aplicase para este tipo de materiales en 1955 [9]. No obstante, es útil contrastar sus resultados con las demás técnicas para dar por sentado el modelo estructural de un defecto concreto.

Un defecto estructural en un vidrio, así como en un cristal, es una imperfección o falta en el orden de la red. Por simplicidad, se acostumbra a denominar estas imperfecciones como “defectos puntuales” si se trata de imperfecciones de tipo local o de “defectos extendidos” si nos referimos a cambios en un volumen grande de la red, como son la presencia de aglomerados o “clusters”, huecos o burbujas que se forman en algunas zonas de la misma o dislocaciones. Todos ellos se pueden clasificar como “intrínsecos” si implican a componentes del mismo material (Si ó O en el caso de a-SiO₂) o “extrínsecos” si se trata de impurezas [10]. Como ejemplos de defectos puntuales están las vacantes (un átomo se mueve de su posición en la red), el intersticial (un átomo o molécula que se sitúa en una posición sin formar parte de la red). Todos estos son defectos iónicos pero también existen defectos puramente electrónicos como el defecto de valencia (cuando un enlace Si-O se rompe).

La Tabla 2.2 recoge los defectos conocidos más importantes que se pueden encontrar en a-SiO₂. La gran mayoría presentan bandas de absorción o emisión en el infrarrojo, visible o ultravioleta, lo que hace que se puedan detectar por medio de las técnicas espectroscópicas como la absorción óptica (AO), fotoluminiscencia (PL) o Raman. Además, muchos de ellos presentan electrones desapareados en su configuración, lo que da lugar a que en el defecto exista un momento magnético electrónico distinto de cero y puedan detectarse mediante Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE). Esta técnica se explicará con más detalle en el apartado 3.1. Como característica principal de la misma cabe resaltar la capacidad de obtener información de la estructura del defecto. Esto hace que podamos clasificar los defectos en dos

grupos, los defectos “paramagnéticos” que se detectan por medio de la técnica RPE y los defectos “diamagnéticos”, que son el resto. Aunque la técnica RPE esté limitada sólo al estudio de la estructura de un defecto paramagnético, también puede ser útil para obtener información de otros defectos diamagnéticos de la red que se transforman en los primeros debido normalmente a la irradiación. Al defecto diamagnético previo a la irradiación se le denomina *precursor* del defecto y dependiendo del caso, puede haber distintos precursores para un mismo defecto.

Tabla 2.2. Resumen y características de los principales defectos en a-SiO₂

a) Defectos paramagnéticos más importantes en a-SiO₂

Nombre	Modelo estructural	Bandas AO (eV)	Líneas RPE	Ref.
Centros E'				
E' _γ	≡ Si• (+Si ≡)	5,8	$g_1 = 2,0003$ $g_2 = 2,0006$ $g_3 = 2,0018$	[1, 4, 11-14]
E' _α		5,8	$g_1 = 1,9998$ $g_2 = 2,0013$ $g_3 = 2,0018$	[1, 4, 13-15]
E' _δ		-	$g_{\perp} = 2,0021$ $g_{\parallel} = 2,0018$	[1, 4, 14, 15]
E' _β	≡ SiH ≡ Si•	5,4	$g_{\perp} = 2,0004$ $g_{\parallel} = 2,0018$	[1, 4, 13, 14]
H(I) “doblete 74G”	≡ Si – H•	4,9 (fotoblanqueo)	$g_{iso} = 2,0003$ $A_{iso} = 74\text{ G}$	[4, 14]
H(II) “doblete 119G”	≡ Ge – H•	-	$g_{iso} = 1,9970$ $A_{iso} = 11,9\text{ G}$	[1, 4, 16]
Al-E' “sexteto “	(AlO _{3/2} ⁻ , M ⁺) ⁻	-	$g_{iso} \approx 2,0011$ $A_{iso} \approx 400\text{ G}$	[17, 18]
Centros de hueco				
NBOHC	≡ Si – O•	2,0 4,8 6,8	$g_1 = 2,0010$ $g_2 = 2,0095$ $g_3 \approx 2,08$	[1, 2, 4, 19-22]
POR	≡ Si—O – O•	1,97 5,3	$g_1 = 2,0018$ $g_2 = 2,0078$ $g_3 \approx 2,067$	[1, 2, 4, 20-23]
AlOHC “sexteto”	(AlO ₄) ⁰	2,3	$g_1 = 2,002$ $g_2 = 2,009$ $g_3 = 2,061$ $g_{iso} = 2,0333$ $A_{iso} \approx -10\text{ G}$	[24, 25]
STH1		-	$g_1 = 2,0027$ $g_2 = 2,0082$ $g_3 \approx 2,043$	[1]
STH2		-	$g_1 = 2,0054$ $g_2 = 2,0078$ $g_3 \approx 2,0125$	[1]
H ⁰ “Doblete”			$A_{iso} \approx 500\text{ G}$	[26]
Intersticial O ₂	O = O	>6,5		[27]

b) Defectos diamagnéticos más importantes en a-SiO₂

Nombre	Modelo estructural	Bandas AO	Ref.
POL	$\equiv Si - O - O - Si \equiv$	3.8	[2]
SiODC(I)	$\equiv Si - Si \equiv$	7.6	[1, 28]
SiODC(II)	$\equiv Si\bullet$	5.02 (A-Activity) 6.8-7.0 3.15	[1, 29]
GeODC(II)	$\equiv Ge\bullet$	5.15 (B-Activity) 6.8 3.7	[1, 29]
Intersticial O ₃	$\begin{array}{c} O \\ / \quad \backslash \\ O \quad O \end{array}$	4.8	[27]
Si-H	$\equiv Si - H$	7.9 eV Infrarrojo 2550 cm ⁻¹	[1, 30]
Si-OH	$\equiv Si - OH$	≥ 7.4 Infrarrojo 3670 cm ⁻¹	[31-33]

Como defectos intrínsecos diamagnéticos (Tabla 2.2b), que son los más comunes en a-SiO₂, se encuentran la molécula de oxígeno intersticial (O₂), el ozono (O₃), el oxígeno intersticial (O⁰), que según cálculos teóricos es más favorable que esté formando parte de la red entre un átomo de oxígeno y silicio o defecto POL (peroxide linkage, $\equiv Si - O - O - Si \equiv$), la vacante de oxígeno neutra ODC(I) (oxygen deficient center, $Si - Si$), y el defecto ODC(II) que es un defecto también deficiente en oxígeno como el anterior pero consiste en un silicio ligado solamente a dos oxígenos ($O = Si^{**}$). Algunos de estos defectos vienen representados en la Figura 2.2a. Como defectos intrínsecos paramagnéticos (Tabla 2.2a) se encuentran el electrón desapareado descansando en un orbital sp³ del silicio o defecto E' ($\equiv Si\bullet$), el electrón desapareado en un orbital p del átomo de oxígeno o NBOHC (non-brigding oxygen hole center, $O \equiv Si - O\bullet$) y su variante, que consiste en añadir un átomo de oxígeno más al anterior o POR (peroxide radical, $O \equiv Si - O - O\bullet$). Estos tres tipos aparecen representados en la Figura 2.2b. La aparición de estos últimos es muy común en muestras sometidas a radiación ionizante y de partículas [1, 2, 4, 20-23]. Por este motivo, y por razones que atañen a este trabajo se comentarán con más detalle en los siguientes apartados los principales modelos propuestos para estos tipos de defecto junto con los mecanismos de producción de los mismos.

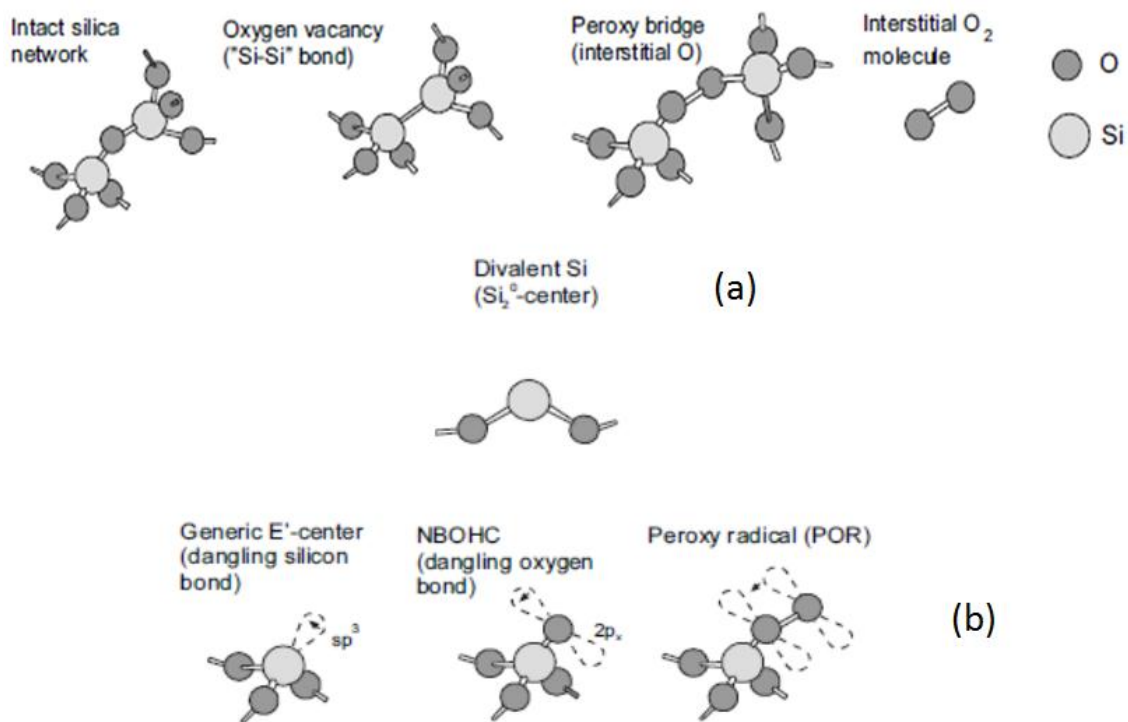


Figura 2.2. Representación de los defectos más habituales presentes en a-SiO₂; (a) diamagnéticos, (b) paramagnéticos. Figura adaptada de la referencia [2].

En principio, los defectos paramagnéticos anteriores en a-SiO₂ son los homólogos a los *centros de color* en cristales y aunque es poco usual, también se denominan de esa manera en vidrios. Los centros de color en aislantes cristalinos se presentan en el material cuando los electrones o los huecos se atrapan en sitios donde existen defectos puntuales de la red cristalina o amorfa, que normalmente son creados por la irradiación [1, 10, 34]. Estos electrones o huecos son *portadores de carga atrapados (self trapped carriers)* [34, 35]. Un ejemplo de *centro de color* característico de los haluros alcalinos son los centros V_k, que consisten en un hueco compartido por dos iones haluros X⁻ de la red [1, 10].

En los vidrios, existe otro posible tipo de hueco denominado *centro de hueco atrapado* o STH (*self trapped hole center*) [1, 34, 35]. Debido al orden aleatorio de la red que presentan los vidrios pueden existir estados localizados confinados en un rango de energías inferior a la anchura del gap. Así, en ciertos aislantes amorfos puede existir un “límite móvil” que se encuentra por debajo de la parte alta de la banda de valencia, tal que todos los estados por encima de este límite y por debajo de la parte alta de la banda de valencia estén localizados. De esta manera, un hueco entre estos dos límites sólo podría moverse de un sitio a otro de la red si supera el límite móvil de la banda de valencia, por ejemplo si se activa térmicamente. A este centro de hueco, que se encuentra localizado, se le denomina STH y existen dos modelos estructurales propuestos por Griscom para este defecto. El primero se denomina STH₁, que consiste en un hueco atrapado en un oxígeno que une dos tetraedros; el segundo STH₂, que consiste en un hueco compartido por dos átomos de oxígeno de un mismo tetraedro [1] (Figura 2.3).

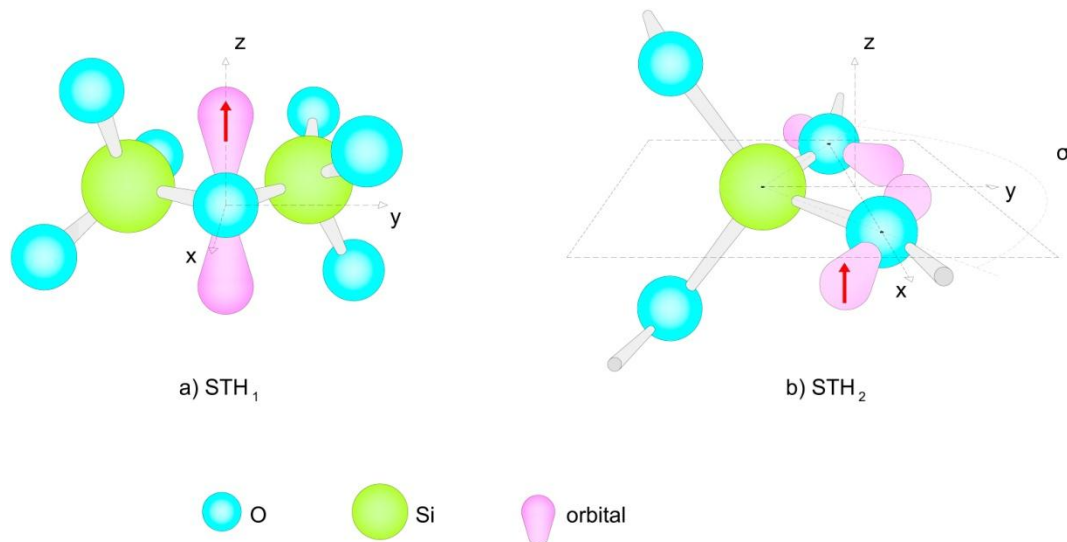


Figura 2.3. Modelos estructurales del defecto STH [1].

Según Griscom [34], se podría decir que el centro STH es el defecto fundamental en óxido de silicio y podría ocurrir indistintamente en su forma cristalina y amorfa irradiando el material. Sin embargo, en cuarzo- α no se puede observar, puesto que existen pocos estados localizados que atrapen el hueco, incluso experimentos a muy baja temperatura ($T \sim 4$ K) no pudieron detectarlo [34]. Sin embargo, en la forma vítrea (α -SiO₂) sí se detecta, y en general, es estable a baja temperatura (100-200 K) [1, 35].

Con respecto a la formación de los defectos puntuales en α -SiO₂, ya sean de tipo intrínseco o extrínseco, es importante señalar que existen varias maneras de producirlos. Una es por medio del método de obtención del vidrio, que da lugar a estructuras de red con imperfecciones y a la aparición de impurezas (apartado 3.4.1). El dopaje con átomos o moléculas también es una forma introducir impurezas y producir defectos; esto puede mejorar o empeorar las propiedades ópticas del material (apartado 2.1.2). También se pueden generar defectos sometiendo a la muestra a tratamientos térmicos para variar la configuración de la red, y de esta manera, la concentración de defectos original (apartado 2.4). Por último, y de cara a este trabajo, cabe destacar la producción de defectos sometiendo el material a irradiación, ya sea ionizante o de partículas. En el apartado 0 se hablará de los mecanismos de producción y de las posibles reacciones que ocurren α -SiO₂ como consecuencia de la mediante irradiación.

Dos factores relacionados con la formación de estos defectos puntuales, que merece la pena resaltar y que se comentan a continuación, afectan a la producción y la naturaleza de los mismos. Estos dos factores son la *temperatura fictiva* del vidrio y el *efecto de las impurezas*.

2.1.1. Temperatura fictiva

Cuando formamos un vidrio, lo que hacemos básicamente, es llevar un material desde un estado líquido, más allá de su punto de fusión, hasta un estado de rigidez en el que podemos considerarlo como sólido pero sin que se haya producido ningún proceso de cristalización[36]. Esto se puede hacer bajo unas condiciones experimentales dadas. La forma más habitual es enfriando el líquido rápidamente para que a los átomos que componen el material no les dé tiempo a reorganizarse de una manera regular (estructura cristalina), formando así una estructura amorfa o desordenada.

Por tanto, el vidrio puede considerarse esencialmente como una *estructura congelada*, que desde un punto de vista energético, se encuentra desplazada del equilibrio a temperatura ambiente. En otras palabras, el vidrio a temperatura ambiente posee la configuración de una estructura a alta temperatura que puede ser descrita mediante el concepto de *temperatura fictiva*. De esta manera, la *temperatura fictiva* T_f se puede definir como la temperatura que hay que alcanzar para que la estructura vítrea alcance el equilibrio.

Consecuentemente, cuando sea mayor T_f , el material presentará mayor inestabilidad en su estructura, lo que producirá más tensiones entre los enlaces que forman los tetraedros. Estos enlaces se conocen en la literatura como *enlaces tensionados (Strained Bonds)*, y son precursores de los defectos paramagnéticos E' y NBOHC en el material. En muestras a-SiO₂ irradiadas con rayos γ , se puede ver como la T_f es determinante para la formación de defectos paramagnéticos mediante irradiación [37]. Además, hay evidencias de que el número de enlaces tensionados y por tanto la T_f está relacionado con el número de anillos de tres y cuatro grupos Si-O-Si de cada tetraedro que se forman en la sílice (3,4-membered rings), y que son los responsables de la producción de defectos paramagnéticos E' y NBOHC [38], como se verá en el apartado 2.3.1.

2.1.2. Efecto de las Impurezas

Se denomina impureza a cualquier elemento que no sea un constituyente del material (silicio u oxígeno). El que este material tenga mayor o menor contenido en impurezas va a depender sobre todo de su proceso de fabricación (Apartado 3.4), aunque también es posible introducirlas mediante otros procesos como implantación por iones [1, 3, 39-41], o sometiendo la muestra a baños térmicos en atmósferas a alta presión del elemento dopante [1, 2, 16, 27, 30, 42-49]. Todas estas impurezas van a estar presentes en el material formando parte de la red sustituyendo a un elemento constituyente del material, o de forma intersticial. Cuando estas impurezas forman parte de la red de a-SiO₂ substituyendo al silicio se denominan "network formers", que típicamente suelen ser iones multivalentes de B, P, Ge y Al. En cambio, cuando estas impurezas se encuentran en la red sin substituir al silicio, se denominan "network modifiers". Estas últimas se pueden presentar en sitios intersticiales, como ocurre generalmente con átomos del grupo de los alcalinos o alcalinotérreos (Li, Na, K, Rb, Ca, Mg), o formando parte de la red como es el caso del hidrógeno y el flúor.

a) Hidrógeno

En a-SiO₂ la impureza más común es el hidrógeno. Este elemento influye de manera directa en los procesos de irradiación y térmicos, debido a la facilidad del mismo para reaccionar con el resto de elementos constituyentes del material. Además, se difunde a través de la red fácilmente como se verá en el apartado 2.4. Normalmente, se presenta en forma de enlaces Si-H [31, 36, 46], Si-OH [31, 36, 46, 50, 51], y enlazando con otras impurezas como el Ge [1, 16], aunque también es posible encontrarlo a baja temperatura en la forma H₂ molecular (H₂) o atómica (H⁰), ocupando así sitios intersticiales de la misma (véase Tabla 2.2) [52]. Los grupos Si-H y Si-OH, junto con H₂, no son defectos paramagnéticos y por tanto no se detectan mediante RPE. No obstante, presentan bandas de absorción en el infrarrojo; la especie H₂ presenta una banda a 4130-4140 cm⁻¹ asociada a su modo fundamental [46, 53]; los grupos Si-H y Si-OH presentan bandas centradas a 2250 cm⁻¹ y 2670 cm⁻¹ (apartado 3.2). Estos últimos, son precursores de los defectos paramagnéticos E' y NBOHC, respectivamente, como se verá más adelante (apartado 2.3). Por otro lado, el hidrógeno atómico sí se puede detectar mediante RPE a $T < 150K$ por su señal típica, que consiste en un doblete separado 500 G debido a la interacción hiperfina del electrón con el protón [54].

La reducción de precursores en a-SiO₂ es de vital importancia, ya que con ello se consigue una mayor resistencia a la irradiación, logrando que el material se mantenga transparente en las regiones de interés. Una técnica para lograrlo consiste en introducir hidrógeno en la red, reduciendo así el número de enlaces tensionados (Strained bonds) y produciendo grupos SiOH [2]. Sin embargo, la presencia de hidrógeno en el material presenta ciertas desventajas. Una de ellas es que el grupo SiOH absorbe en la región transparente del material (7.4 eV). Otra de ellas, es que se producen concentraciones altas de NBOHC durante la irradiación; por ejemplo, cuando se irradia con laser, los grupos SiOH se rompen para formar un defecto NBOHC y un hidrógeno (Apartado 2.3.2). Aunque la recombinación forma de nuevo SiOH (Apartado 2.4.2), este proceso es más lento, lo que da lugar a esa concentración alta de NBOHC durante la irradiación [2, 55]. Por otro lado, hay evidencias experimentales que muestran que al introducir H₂, aparte de eliminar enlaces tensionados, también se favorece la producción de vacantes de oxígeno [56]. El mecanismo que se sugiere para este fenómeno, consiste en que los oxígenos de las vacantes creadas por irradiación, quedan unidos al hidrógeno en algún punto de la red creando enlaces SiOH o agua. Una alternativa que mejora la situación anterior, consiste en introducir flúor en las muestras a-SiO₂, puesto que además de eliminar enlaces tensionados, los grupos SiF que se forman no absorben en la región ultravioleta [2].

b) Otras impurezas

Como ya se comentó más arriba, el germanio es una impureza sustituyente del silicio. Como presenta la misma valencia que el silicio se puede encontrar en la red de a-SiO₂ formando enlace con cuatro oxígenos. Es frecuente encontrarlo en a-SiO₂ ligado a dos átomos de oxígeno formando el defecto diamagnético ($= Ge \bullet$) [1, 57-59]. Este tipo de defecto presenta una banda de absorción a 5.15 eV (banda B_{2β}) y dos bandas de fotoluminiscencia a 4.2 eV (banda α_E) y a 3.1 eV (banda β). Todo el conjunto de bandas se denomina *actividad óptica B* (*B – activity*) [1, 29]. Cuando se irradia la muestra con rayos gamma, el defecto $O = Ge \bullet$ atrapa un

átomo de H formando el defecto H(II) paramagnético ($O = Ge \bullet - H$) cuyo espectro paramagnético es un doblete de separación de 119 G (Figura 2.4) [16].

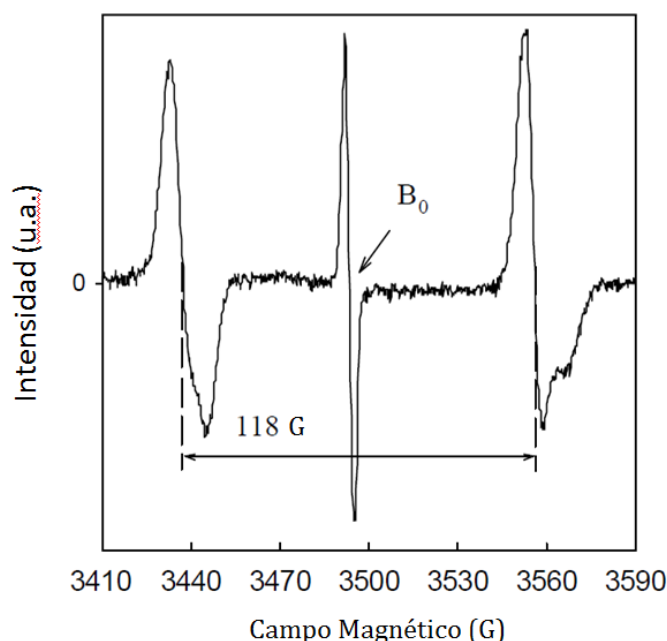


Figura 2.4. Centro H(II) [60]

En muestras obtenidas a partir de componentes naturales, el aluminio es la impureza que se encuentra en mayor concentración después del hidrógeno (Tabla 3.1 apartado 3.4.1). Generalmente, la estructura que forma consiste en un aluminio ligado a tres átomos de oxígeno. Esta estructura resulta ser un defecto de carga neutra y diamagnético ($S = 0$) [17, 18]. Cuando se somete el material a radiación ionizante a baja temperatura ($T \leq 260K$) esta estructura atrapa un electrón y se convierte en el centro paramagnético conocido como Al-E' [25], que es estable hasta 300 K (si está presente un catión de Li^+ , Na^+ ó H^+ el defecto es estable hasta 500 K) [18]. Los espectros RPE de este centro presentan seis líneas separadas $\sim 400 G$ debido a la interacción hiperfina con el ^{27}Al ($I = 5/2$) [17, 18, 25]. Por otro lado, la impureza Al se puede encontrar ligada a cuatro átomos de oxígeno. En este caso, como el aluminio tiene tres electrones en su capa externa, se necesita un electrón más para formar la estructura de tetraedro al igual que en el caso del silicio. Por esta razón es usual encontrar un impureza catiónica cerca del Al para contrarrestar la carga negativa que aporta el electrón de más a la estructura. Normalmente, estas impurezas catiónicas suelen ser, como en el caso del Al-E', iones alcalinos e hidrógeno, formando así el grupo $[AlO_4^-/M^+]^0$ donde $M^+ = H^+, Li^+, Na^+$. Si el material se somete a radiación ionizante a temperatura ambiente, la impureza catiónica se difunde en la red, el Al atrapa un hueco y se obtiene, finalmente, el centro paramagnético $[AlO_4]^0$ ó Al-OHC [18, 24, 25]. El espectro RPE de este centro a temperatura ambiente, muestra una estructura de seis líneas () debido a la interacción hiperfina con el aluminio [24].

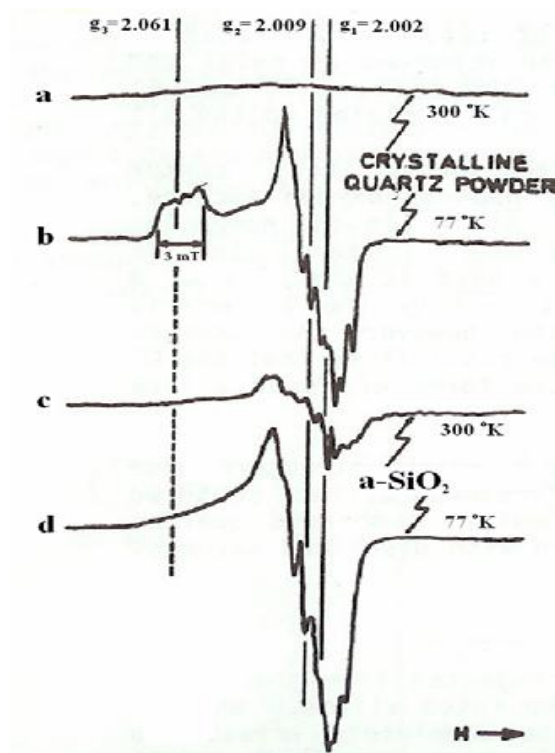


Figura 2.5. Espectros de RPE registrados a 300 K y 77 K de polvo de cuarzo cristalino (a) y (b), y de $\alpha\text{-SiO}_2$ (c) y (d) dopadas con aluminio. Figura adaptada de la referencia [24].

2.2. Efectos de la irradiación

En este apartado se expondrán los mecanismos básicos de producción de defectos mediante irradiación y se hará un resumen de los procesos específicos de producción de algunos defectos paramagnéticos en $\alpha\text{-SiO}_2$. Todo esto se hace con el fin de aclarar algunos aspectos que se expondrán en los siguientes capítulos.

Cuando la radiación interactúa con la materia, la estructura electrónica y atómica se ven afectadas. De acuerdo con esto, es conveniente distinguir entre dos clases de mecanismos de daño: la *colisión atómica* (también conocido por el proceso “knock-on”) y los *procesos de ionización* [61, 62]. Estos mecanismos básicos dan lugar a la creación de defectos por desplazamiento atómico, debido a la colisión atómica o a la radiólisis, y también a procesos de redistribución de cargas.

2.2.1. Procesos de ionización

Una parte de la energía absorbida en la irradiación se emplea en generar pares electrón-hueco. Estos pares electrón-hueco pueden estar libres o ligados formando un *excitón* (electrón-hueco ligado) en un lugar concreto de la red. Estos pares electrón-hueco o se

recombinan mediante procesos *radiativos* (fotoluminiscencia, radioluminiscencia), o se atrapan en impurezas y defectos preexistentes, o en defectos inducidos por irradiación produciendo defectos estables en el material; o bien son absorbidos en procesos *no radiativos* que involucran a fonones de la red. Si los pares electrón-hueco se recombinan *no radiativamente* y toda la energía se focaliza en un átomo de la red, parte de esta energía puede transformarse en energía cinética, provocando la ruptura de enlaces o la creación de pares vacante-intersticial. Este último proceso se conoce con el nombre de *radiólisis* [10] y es el dominante en irradiaciones con electrones y gamma, ya que en estos casos es más eficiente que los desplazamientos “knock-on” [62-64].

Normalmente, los efectos de la irradiación son cuantificados por la energía depositada en el material. Es frecuente usar como unidad de medida de la dosis acumulada el Gray (1 Gy = 1 Julio/1 Kg de muestra) o el rad (100 rad = 1 Gy). Hay que resaltar que toda esta energía depositada no da lugar a defectos en el material, sino que parte de ella se pierde en procesos *radiativos* o *no radiativos*.

Entre los diversos tipos de irradiación cabe destacar los rayos. Pueden actuar a través del efecto fotoeléctrico, la producción de pares (electrón-positrón) y el efecto Compton [65]. Estos fenómenos físicos dan lugar a la producción de electrones primarios que dan lugar a desplazamientos de los átomos constituyentes. Para una fuente de ^{60}Co , el efecto dominante es el efecto Compton. En este caso, la energía de cada fotón que proviene de esta fuente es $E_\gamma = 1.25 \text{ MeV}$, por lo que el electrón primario generado se puede estimar, resultando ser de $E_e = 1.0 \text{ MeV}$ [66].

Sin embargo, la principal causa de producción de defectos en a-SiO₂ mediante una fuente de ^{60}Co no es el efecto Compton [62, 64]. Los electrones primarios, con energía de 1.0 MeV desplazan un átomo de oxígeno por colisión directa, ya que la energía que requiere el desplazamiento es de $\sim 70 \text{ keV}$ [63]. Para una dosis gamma de 100 kGy, los desplazamientos que se producen se estiman en $\sim 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, de los cuales $\sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ se convierten en defectos E' estables [64]. Sin embargo, los defectos estables que se observan son más de 10^{15} cm^{-3} para esta dosis, con lo cual, se puede asumir que la energía que se transforma en defectos estables por desplazamiento procede de la generación de pares electrón-hueco y no de la colisión directa de los electrones con los átomos de la red. Por lo tanto, el principal responsable de la creación de defectos E' en a-SiO₂ es la *radiólisis*.

2.2.2. Colisión atómica o procesos “knock-on”

En el proceso *knock-on* las partículas incidentes interactúan directamente con los átomos del material y dan lugar a desplazamientos, como por ejemplo, a la creación de pares de *Frenkel*, o distorsionan localmente distintos sitios en el material. Existen dos tipos de procesos que hay que considerar: la *colisión elástica*, que conserva la energía cinética total y la *colisión inelástica*, en la cual parte de esa energía cinética se pierde en transiciones electrónicas, como por ejemplo, la excitación y la ionización, o en reacciones nucleares. Si se quieren crear defectos por desplazamiento, es necesario que la partícula incidente suministre energía

suficiente como para romper un enlace en la red y desplazar un átomo sin que vuelva a su posición inicial. La energía mínima que hay que suministrar a un átomo para que se desplace de su posición inicial se denomina energía de disociación T_d , y se estima que en $\alpha\text{-SiO}_2$, $T_d^O \cong 10 \text{ eV}$ y $T_d^{Si} \cong 20 \text{ eV}$, para desplazamientos de oxígeno y silicio, respectivamente, asumiendo una energía de enlace Si-O de $\sim 5 \text{ eV}$ [67].

Hay varios tipos de irradiación que pueden producir desplazamientos por colisión directa: neutrones rápidos, neutrones térmicos, iones y electrones de alta energía y rayos gamma (efecto Compton). Las cascadas “knock-on” también pueden ocurrir en el caso de partículas energéticas cuando transfieren gran parte de su energía cinética a los átomos desplazados [68]. Las cascadas son importantes en el caso de neutrones rápidos ($E > 0.1 \text{ MeV}$) donde se estima que son del orden de 2 ó 3 veces más eficientes que el desplazamiento primario [69, 70]. Por ejemplo, se ha observado una concentración de hasta $\sim 2 \times 10^{19}$ centros paramagnéticos/cm³ en cuarzo cristalino producidos por estos desplazamientos [71].

El daño por desplazamientos atómicos se mide en dpa (desplazamientos por átomos). Un daño de un dpa en un material es equivalente a que cada átomo del mismo se haya desplazado de su posición en la red una media de una vez.

Para el caso concreto de la irradiación con iones, una manera de estudiar el proceso de implantación de los mismos es considerar que el ión colisiona con los átomos y electrones de la muestra, perdiendo energía a medida que penetra en el material [72, 73]. La pérdida de energía por unidad de longitud en función de la profundidad dE/dx , está determinado por las interacciones de Coulomb con los átomos y electrones del material. Debido a esto, se pueden definir dos tipos de mecanismos de pérdida de energía para el ión: (1) *colisiones nucleares*, en las cuales la energía del ión se transmite como movimiento de translación a un átomo concreto, y (2) *colisiones electrónicas*, en las cuales el ión excita o desplaza electrones atómicos, y se pueden relacionar con la creación de pares electrón-hueco que vimos antes, que son las responsables de crear defectos estables en el material mediante ionización. Al final, cuando el ión pierde la energía completamente debido a estas interacciones, queda implantado a una profundidad dada. Esta profundidad dependerá de la energía, la masa y el número atómico del ión, así como, de la densidad del material, y la masa y el número atómico de sus átomos constituyentes [72, 73].

La pérdida de energía por unidad de longitud, dE/dx , que se conoce en la literatura como *Rango de frenado (Stopping Power)*, se puede calcular usando un programa de simulación por ordenador llamado SRIM [73]. Este programa está basado en el método Montecarlo y hace uso de la mecánica cuántica para describir la interacción entre el ión acelerado y la muestra. En la Figura 2.6a se han representado dos distribuciones simuladas de la energía que pierde un ión al atravesar la muestra por unidad de longitud. La distribución en azul, representa la energía transferida del ión a los electrones por unidad de longitud (*Rango de frenado electrónico*); la distribución en rojo representa energía transferida del ión a los núcleos por unidad de longitud (*Rango de frenado nuclear*). Aparte de obtener dE/dx , el programa permite obtener información sobre el daño producido, el “sputtering”, la ionización, la producción de vacantes, la producción de fonones en la muestra y las distribuciones de profundidad, tanto de los iones implantados, como de los átomos constituyentes que se desplazan por efecto de la colisión,

denominados *átomos de retroceso* (*recoil atoms*). En la Figura 2.6b se representa una distribución simulada de átomos de retroceso de oxígeno como consecuencia de la implantación de iones F^{5+} a 20 MeV. Además de esto, permite la simulación detallada de las cascadas atómicas.

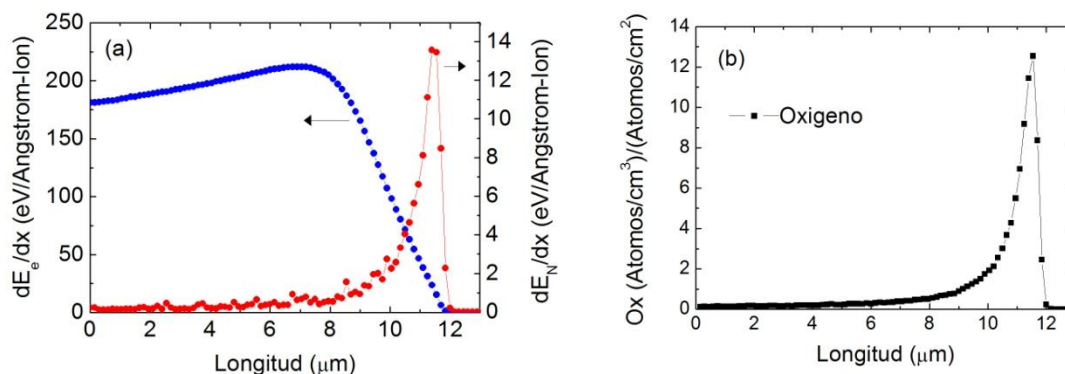


Figura 2.6. a) Energía transferida a una muestra de SiO_2 implantado con F^{5+} a 20 MeV y b) distribución de iones de oxígeno desplazados. Todas las curvas están simuladas con SRIM.

En el caso de los neutrones, el tratamiento anterior que se hace para iones no se puede aplicar puesto que el neutrón, al tener carga neutra, no va a producir interacciones de Coulomb con los átomos constituyentes del material. Por otro lado, a diferencia de los iones, que producen daño hasta una profundidad determinada, los neutrones lo harán por igual en todas las zonas de la red debido a su reducido tamaño, el cual permite al neutrón llegar con facilidad a todos los puntos del material, e incluso atravesarlo con facilidad. No obstante, cuando el neutrón choca contra un átomo de la red, le transfiere energía y puede desplazarlo a otra posición hasta que se detiene. En el caso de neutrones con alta energía, este átomo desplazado se convierte en un ión con una energía cinética determinada, que se mueve a través de la red, e incluso puede producir otros desplazamientos (cascadas atómicas). Por tanto, el efecto del neutrón después de chocar es el mismo que el de un ión de Si ó O, y sus consecuencias a gran escala deberían ser similares a los de los iones. De hecho actualmente, se usan implantaciones con iones diferentes y a diferentes energías, como aproximación para simular los efectos de los neutrones [74]. Este planteamiento es muy útil, ya que conseguir una fuente de neutrones adecuada es muy costoso [74].

Otro aspecto importante que hay que resaltar para los dos mecanismos de daño es el límite a altas dosis de irradiación. Si el material a- SiO_2 está sometido a irradiación durante mucho tiempo las propiedades físicas como la densidad o el índice de refracción varían y además llegan a ser idénticas independientemente de si el material estaba inicialmente en fase cristalina o amorfa [1, 75-77]. Este estado final se conoce en la literatura como *metamict state*, y aunque sea amorfo, se distingue de la fase amorfa inicial por tener un índice de refracción distinto [1, 75]. Además, casi no depende del tipo de irradiación sino del daño acumulado. El proceso de formación hacia este estado es una relajación estructural de la red y está provocado por una concentración crítica de defectos [78, 79]. Es importante señalar que este estado amorfo final debe ser considerado un efecto cooperativo de la red como consecuencia de la presencia de defectos puntuales en gran cantidad. Por tanto, a partir de una concentración dada de defectos, se deberían considerar a estos de manera diferente con

respecto a las modificaciones estructurales añadidas en su entorno. Por comparación de varias fuentes de irradiación, la concentración crítica de defectos se estima del orden de $\sim 10^{18}/\text{cm}^3$ [79], y podría ser considerada como el límite físico no cooperativo.

En tecnología de fusión nuclear, tanto el daño electrónico como el de colisión van a estar presentes en mayor o menor grado dependiendo del componente del reactor. En lo que concierne al uso del $\alpha\text{-SiO}_2$ en ITER, son de interés las ventanas, las lentes y fibras ópticas que van a formar parte de los *dispositivos de manejo remoto* (*remote handling systems*) y de los *sistemas de diagnóstico* (*diagnostic systems*). Los *sistemas de manejo remoto* van a estar sujetos a rayos gamma con un ritmo de dosis de hasta 10 Gy/s durante cientos de horas [80]. En este caso, la limitación del uso de este material en tales componentes la impone la absorción óptica inducida por la radiación ionizante (rayos γ), y por tanto, el tipo de daño será únicamente de tipo electrónico. En el caso de los sistemas de diagnóstico, aparte de la radiación ionizante de decenas de Gy/s, mayor que en el caso anterior, ocurren desplazamientos por colisión debido a los neutrones, del orden de 10^{-10} dpa/s [80]. En este caso, los límites en el uso los impone la absorción óptica y la radioluminiscencia inducidas por la irradiación, y el tipo de daño será de tipo electrónico y por colisión.

Estudios recientes señalan a las sílices de alta pureza KU1 y KS4V como candidatos para formar parte de los dispositivos de manejo remoto y sistemas de diagnóstico. Esto es debido a la alta resistencia a la irradiación con respecto a otros tipos de sílice [81-84]. KU1 y KS4V han demostrado mantener una transmitancia aceptable para longitudes de onda por encima de 350 y 320 nm, respectivamente, para irradiaciones con neutrones a fluencias de hasta 10^{20} n/m^2 , aunque dicha transmitancia se reduce drásticamente para ambos tipos de sílice en la región del ultravioleta [85]. Irradiaciones con rayos gamma a dosis de hasta 100 MGy a temperaturas por debajo de 50°C , muestran que la KS4V presenta una absorción óptica menor en esa región, mientras que para temperaturas superiores de irradiación la absorción óptica es menor en KU1 [85, 86]. Además, este último destaca por su baja radioluminiscencia [81].

Aunque KS4V y KU1 presentan muy buena resistencia a la irradiación, cuando se someten a irradiación con neutrones a altas fluencias (10^{22} n/m^2), la transparencia del material se reduce no sólo en la región del ultravioleta, sino también en el rango visible, y además, ocurre por igual independientemente del tipo de sílice que se emplee [87]. Es por tanto necesaria la búsqueda de otro tipo de sílice o una mejora de las anteriores frente a este tipo de irradiación.

Los defectos producidos en $\alpha\text{-SiO}_2$ mediante varios tipos de irradiación han sido estudiados durante décadas por diversos autores [1, 2, 88]. Sin embargo, todavía es necesario abordar varios aspectos referentes al mecanismo de producción y estructura de los mismos que no están del todo claros hoy en día. Tampoco es obvio como afectan las características de fabricación (defectos extrínsecos e intrínsecos) a la producción de defectos y su estabilidad térmica. Por esta razón, en este trabajo de tesis se abordan estos aspectos, llevando a cabo irradiaciones en distintos tipos de $\alpha\text{-SiO}_2$ con rayos gamma, neutrones e implantación con iones.

2.3. Procesos de creación de defectos paramagnéticos

Como ya se comentó, las irradiaciones, ya sea de partículas (neutrones, electrones, iones) o ionizante (gamma, láser) son normalmente las responsables de que existan defectos en los materiales. En este capítulo se va a hacer un resumen de los principales mecanismos propuestos para explicar la formación de los principales defectos paramagnéticos en α -SiO₂.

2.3.1. Centros electrónicos: Defectos E'

La familia de los centros paramagnéticos E' es la más estudiada de todos los defectos encontrados en SiO₂. Desde su primera descripción en 1956 [89], el estudio del defecto E' a dado lugar a la aparición de más de 15 variantes y la característica común a todas ellas es un electrón desapareado que se encuentra en un orbital sp^3 medio lleno del silicio (Figura 2.2b), dando un carácter único al espectro de RPE, cuya señal es estrecha y cuyos valores principales de la matriz g presentan simetría ortorrómbica o cercana al caso axial según la clase de E' que se trate [1].

El centro E'₁ es el defecto puntual más importante producido mediante irradiación con neutrones, electrones y rayos gamma en óxido de silicio cristalino (α -SiO₂) [62]. Con respecto a su estructura microscópica, varios estudios experimentales avalados por modelos teóricos han establecido la estructura del defecto E'₁ [90-96]. Dichos estudios, muestran que la estructura microscópica del defecto consiste en una vacante de oxígeno que atrapa un hueco, de tal manera que quedan dos silicios a ambos lados de la vacante. En uno de ellos se encuentra el electrón desapareado, que permanece en un orbital híbrido sp^3 ; el otro silicio retrocede en dirección opuesta a la vacante. Mediante cálculos teóricos se ha determinado que este segundo silicio retrocede hasta formar una configuración empaquetada (*puckered configuration*) como la que muestra la Figura 2.7.

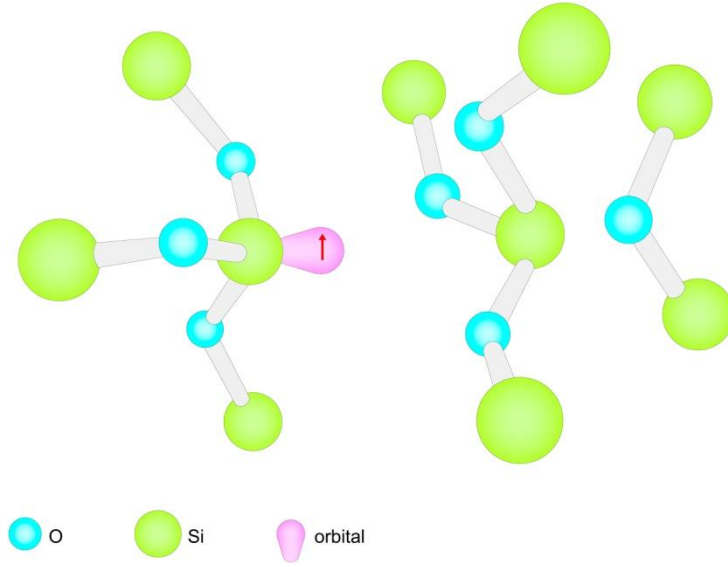
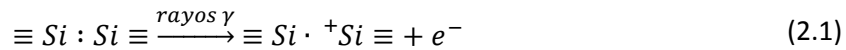


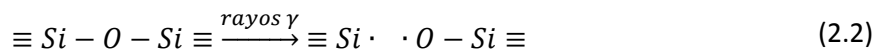
Figura 2.7. Modelo de vacante de oxígeno del defecto E'_1 . La parte izquierda muestra el silicio con el electrón desapareado. La parte derecha muestra la *configuración empaquetada*.

La variante de E' más abundante en óxido de silicio amorfo ($a\text{-SiO}_2$) es el E'_γ (Tabla 2.2a). Este defecto se crea en $a\text{-SiO}_2$ sometiendo a las muestras tanto a radiación ionizante (laser, rayos x , rayos γ), como de partículas (neutrones, iones) [1, 2, 39, 40, 97, 98]. Debido a la similitud de los valores principales de la matriz g y de hiperfina con el E'_1 , se supuso que los dos defectos presentaban la misma estructura microscópica (Figura 2.7) [1, 12, 99] y actualmente este modelo de defecto queda aceptado por diversos autores. Sin embargo, la falta de identificación de las líneas de estructura hiperfina en los espectros RPE, junto con la aparición de dos líneas ligeramente diferentes para E'_γ , ponen en duda la similitud entre los dos defectos [1, 12, 99, 100] y hacen que el debate sobre su estructura siga abierto hoy en día. A este defecto se le atribuye la banda de absorción centrada en 5.8 eV [101-103], aunque hasta ahora no se ha alcanzado un consenso sobre los niveles de energía que están involucrados en la transición electrónica [4].

Con respecto al origen del defecto E'_γ varios precursores han sido sugeridos. Entre los precursores intrínsecos podemos encontrar la vacante de oxígeno (ODC) que atrapa un hueco [1]:



Otro tipo de precursor de este defecto es el enlace tensionado. En el apartado anterior hemos visto que existen estos tipos de enlaces (Strained bonds), que tienen que ver con la topología de la red de $a\text{-SiO}_2$. Estos podrían ser precursores del E'_γ , en el que un enlace $Si - O$ se rompe para formar un E'_γ y un NBOHC [104, 105]:



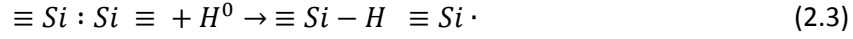
Cabe notar que en este caso la estructura $^+Si \equiv$ no se encuentra presente, pero este tipo de defecto está considerado como E'_γ porque presenta una banda de AO y valores característicos de la matriz g del defecto.

La topología de la red del α -SiO₂ puede estar caracterizada por la distribución de anillos de n miembros (Si-O) _{n} , es decir, n grupos Si-O-Si. Mientras que la red de cuarzo- α presenta anillos de 6 ó 8 miembros, la red de α -SiO₂ puede presentar anillos de 3 a 10 miembros [1]. La estadística de los anillos depende del historial térmico y de irradiación de la muestra. Teniendo en cuenta que el valor óptimo del ángulo θ del grupo Si-O-Si en sílice es un valor cercano al valor medio 144° (Tabla 2.1), se ha observado mediante consideraciones geométricas, que un anillo de 3 miembros debe estar tensionado y que por tanto, debería asumir una configuración plana con un ángulo $\theta = 130.5^\circ$, para minimizar esa tensión [106]. Este anillo de 3 miembros da lugar a una línea Raman muy estrecha a 606 cm⁻¹ (“banda D2”) [106, 107] que puede servir para hacer un seguimiento del número de enlaces tensionados en la red de sílice. Usando esta técnica, y cambiando la concentración de enlaces tensionados mediante la modificación de su temperatura fictiva (apartado 2.1.1) se pudo observar que existía una correlación entre la creación de los defectos E' y NBOHC con luz UV en vacío (7.9 eV), sugiriendo el proceso dado por la expresión (2.2), y el número de enlaces tensionados en anillos de 3 miembros en α -SiO₂ [104].

Otras variantes del defecto E' son los centros E'_α y E'_δ (Tabla 2.2) de los que se desconocen sus mecanismos de producción. El centro E'_α fue observado primero por Griscom en muestras estequiométricas de α -SiO₂ expuestas a rayos x a 77 K [13]. En estas muestras se vio que el defecto era estable hasta $T \cong 200$ K y se convertía en E'_γ cuando se exponía a la luz natural. Sin embargo, en muestras no estequiométricas irradiadas con gamma a temperatura ambiente, este centro era estable a esa temperatura [108]. Existen varias estructuras microscópicas posibles en base a modelos teóricos para este tipo de defecto, pero no se ha alcanzado un consenso por falta de datos experimentales que los corroboren relacionados con la identificación de su estructura hiperfina [1, 109]. Por otro lado, el centro E'_δ también fue observado y caracterizado por Griscom [110]. Su espectro RPE consiste en una línea casi simétrica y su estructura hiperfina consiste en un par de líneas separadas a 100 G que se deben supuestamente a la interacción del electrón desapareado con el ²⁹Si [110]. Este centro se ha observado en numerosos experimentos, como por ejemplo en muestras de α -SiO₂ irradiadas con rayos x y gamma [110-113]. Tampoco en este centro existe una estructura microscópica consensuada y varios modelos basados en datos experimentales y teóricos han sido propuestos [111, 112]. Todos ellos consisten en modelos estructurales deficientes en oxígeno, y en todos ellos el electrón desapareado está compartido por dos o más silicios. Otro defecto relacionado con el centro E'_δ es el “centro de estado triplete” [110-112], que ocurre cuando los silicios involucrados en el defecto comparten dos electrones en lugar de uno. En esta configuración el espectro RPE consiste en tres líneas (triplete). Esto es porque el espín total del estado fundamental toma el valor $S = 1$, debido al acoplamiento de los electrones desapareados.

Cuando el hidrógeno se involucra en las reacciones de producción del defecto E' dos procesos dan lugar produciendo a las variantes E'_β y H(I). La variante E'_β fue observado y caracterizada por Griscom [1, 13]. Su forma de línea es similar a la del defecto E'_γ , pero posee una simetría

axial más pronunciada [13], y por tanto sus valores principales de la *matriz g* son ligeramente distintos (Tabla 2.2). Este centro ha sido observado en muestras de a-SiO₂ sintéticas que contenían un concentración de grupos OH de 1200 ppm irradiadas con rayos x a 77K [13]. Se supuso que su estructura era equivalente a la estructura microscópica del centro E'₂ en cuarzo α [114], y que podría originarse por la interacción de un átomo de hidrógeno con el precursor ODC(I) [1, 13]:



donde el enlace Si-H apunta hacia el lado opuesto del defecto. La banda de absorción óptica asociada a este centro está centrada en 5.4 eV [13]. A su vez, el grupo Si-H es un grupo importante en a-SiO₂, ya que, si se somete a irradiación ionizante, se puede generar E'_γ e hidrógeno atómico [115-117]:



Este precursor del E'_γ presenta una banda de absorción en el infrarrojo centrada en 2250 cm⁻¹ [46, 53] (apartado 3.2), que solapa con la banda de absorción intensa intrínseca del a-SiO₂ debida a la vibración del grupo Si-O-Si. Como consecuencia de esto, el grupo Si-H sólo se aprecia cuando existe alguna variación en la concentración.

La otra variante relacionada con el hidrógeno es el centro H(I). Este centro ha sido observado por varios autores y aparece sólo después de la irradiación [16, 118, 119]. Su espectro RPE se caracteriza por dos líneas separadas a 74G (doblete) y centradas donde cae la línea del defecto E' (Figura 2.8b). Su estructura microscópica es un electrón desapareado en el orbital del silicio, que a su vez forma enlace con un hidrógeno y dos oxígenos, en lugar de hacerlo con tres (Figura 2.8b). La separación de las dos líneas se atribuye a la interacción hiperfina del electrón con el núcleo del hidrógeno que tiene espín nuclear $I = 1/2$. Como precursor de este defecto se ha propuesto el defecto ODC(II), que se transforma en el anterior atrapando un hidrógeno y dejando un electrón desapareado [120]:



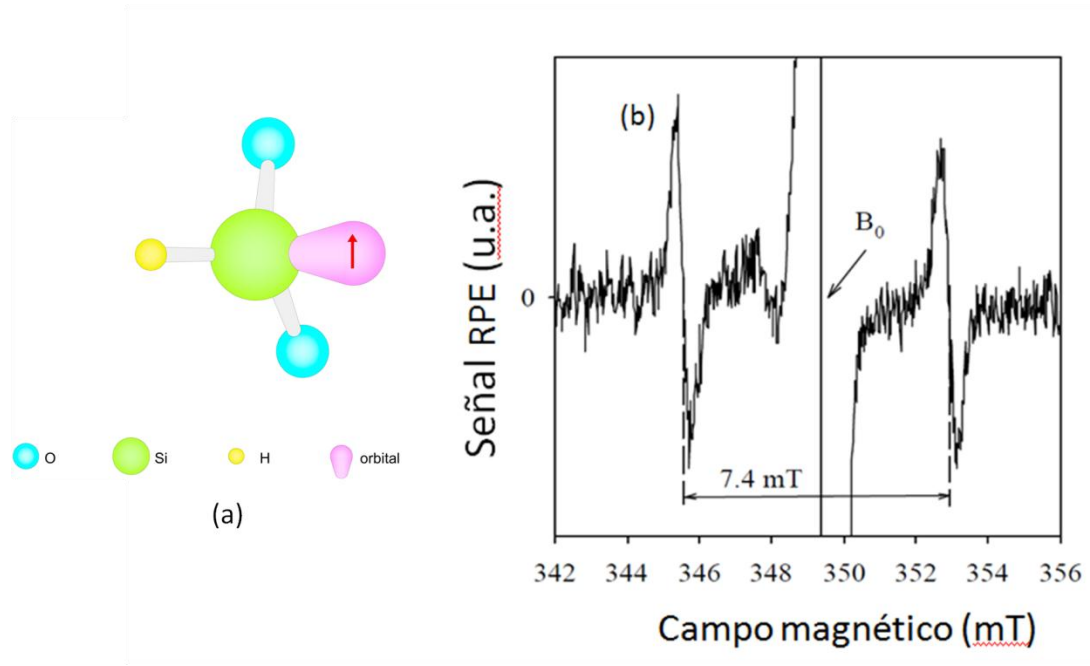
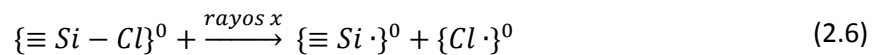


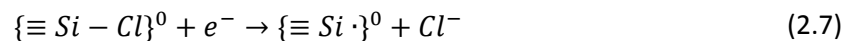
Figura 2.8. a) Modelo microscópico y b) estructura de líneas RPE del defecto H(I).

El modelo de defecto anterior para H(I), se sustenta mediante experimentos [118] y cálculos teóricos [121], y está ampliamente aceptado. La banda de absorción óptica atribuida a este defecto está centrada en 4.9 eV [2]. Si el deuterio toma el lugar del hidrógeno en la estructura del defecto, aparece un triplete debido a la interacción hiperfina con el deuterio que tiene espín nuclear $I = 1$. Esto puede ocurrir sometiendo al material a tratamientos térmicos en atmósferas de deuterio D_2 [16, 33, 43].

En lo que respecta a otras impurezas, debido al proceso de fabricación de α - SiO_2 (apartado 3.4), es frecuente encontrar al cloro enlazado a un átomo de silicio formando el grupo funcional $\equiv Si-Cl$, que absorbe fuera de la región transparente del material (~ 8 eV) [2]. Griscom y Friebele observaron que este grupo funcional estaba relacionado con la producción de defectos E' mediante irradiación con rayos x en muestras α - SiO_2 con un alto contenido en Cl (~ 3000 ppm) y bajo contenido en OH (< 10 ppm) [110]. Primeramente, propusieron un mecanismo de producción en el que el enlace Si-Cl se rompe para formar un defecto E' y un átomo de Cl intersticial:



donde el $\{\equiv Si \cdot\}^0$ puede ser el defecto E'_γ . Recientemente, Griscom ha propuesto otro mecanismo de producción consistente en que el grupo funcional $\equiv Si-Cl$ atrapa un electrón [122]:



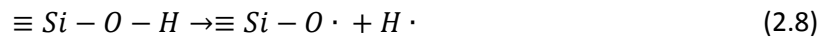
En esta reacción, el electrón proviene de un defecto complementario de la red que atrapa un hueco, como puede ser el defecto STH (apartado 2.1). Según Griscom, los dos mecanismos anteriores de producción no se excluyen mutuamente, sino que ocurren a la vez durante la irradiación. Como el átomo de cloro tiene un coeficiente de difusión bajo (Tabla 2.3), éste se queda cerca del defecto y no se difunde por la red; lo que hace que durante el tratamiento térmico a una temperatura de $T < 300\text{ K}$, se recombine de nuevo con el silicio. Sin embargo, a esa temperatura de blanqueo, los defectos E' no se aniquilan completamente, sino que parte de su concentración permanece hasta que se aniquilan a mayor temperatura. Esto puede ser debido a la formación de iones Cl_2^- que se han identificado por RPE en vidrios sol-gel [123], suponiendo que estos iones pueden impedir el proceso de recombinación porque se necesita mucha energía para romper el enlace Cl-Cl.

2.3.2. Centros de hueco: Defectos NBOHC y POR

Al igual que el centro E'_γ , los centros NBOHC y POR se crean en $\alpha\text{-SiO}_2$ sometiendo al material tanto a radiación ionizante (laser, rayos x, rayos γ), como de partículas (neutrones, iones) [1, 2, 39, 40, 97, 98]. Sin embargo, todos los procesos de formación de los defectos que se exponen a continuación, son resultado de experimentos con radiación ionizante como rayos γ o laser de excímero.

a) NBOHC

Como vimos en el apartado 2.1, este tipo de defecto consiste en un electrón desapareado en un orbital p de un oxígeno que sólo está enlazado a un silicio de la red (Figura 2.2b). Este defecto (Tabla 2.2) fue identificado por primera vez en $\alpha\text{-SiO}_2$ por su señal característica de RPE [20] y no es posible observarlo en cuarzo [1]. Se forma normalmente, o bien rompiendo el enlace tensionado $\text{Si} - \text{O}$, produciéndose así un defecto E' y un NBOHC (2.2), o bien mediante la ruptura del enlace OH del grupo silanol ($\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{H}$) para formar un NBOHC y un átomo de hidrógeno [27]:



Este mecanismo es muy eficiente mediante irradiación láser F_2 (7.9 eV). Debido a que el H y su forma molecular H_2 son móviles en $\alpha\text{-SiO}_2$ por encima de 80 K y 100 K, respectivamente, la expresión (2.8) puede invertirse cuando se corta la irradiación, puesto que ambas especies pueden reaccionar de nuevo con el defecto NBOHC (apartado 2.4.2). Con respecto a la absorción óptica, este defecto presenta bandas de absorción en el rango visible a 2.0 eV [124], en el ultravioleta a 4.8 eV [1], y cuando se excita el material a estas energías se observa una banda de fotoluminiscencia a 1.9 eV con una vida media de 10-20 μs [125]. Conviene señalar que la asignación de la banda de absorción de 4.8 eV al defecto NBOHC ha dado lugar a controversia. Una de las principales razones es el solapamiento con la banda de absorción del

defecto O₃ (ozono), casi idéntica al NBOHC (Tabla 2.2b) y con la banda de absorción del POR centrada en 5.3 eV (sección b de este apartado). Otra de las razones es que en muestras con bajo contenido en OH, la mayoría de los defectos NBOHC, a pesar de ser defectos paramagnéticos, son invisibles mediante RPE, y por tanto, a veces no existe una correlación clara entre la banda de absorción y las líneas RPE. Se hablará de este aspecto con más detalle en el apartado 3.1.7.

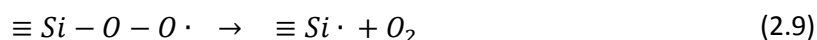
Recientemente, se ha visto que el defecto NBOHC es el responsable de otra banda de absorción a 6.8 eV ([126]). Esta banda ha sido confirmada por la existencia de una banda de excitación a 6.4 eV para la banda de fotoluminiscencia a 1.9 eV característica del NBOHC [127].

Otro estudio aún más reciente indica que en la región del ultravioleta y el ultravioleta vacío no sólo existen dos bandas claramente diferenciables y pertenecientes al defecto NBOHC, que son las bandas centradas a 4.8 eV y 6.8 eV [128]. Parece ser que el espectro de absorción amplio y continuo, extendiéndose desde 4 a 8 eV. Este estudio es posible que tenga consecuencias en los resultados obtenidos para la posición, anchura y factores de oscilador correspondientes a las bandas asignadas a los defectos E' y NBOHC.

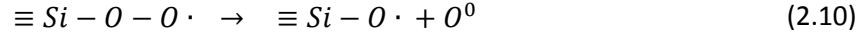
b) POR

La estructura del defecto POR (Tabla 2.2), comúnmente aceptada en la literatura, consiste en una molécula de oxígeno ligada a un silicio de la red que posee un electrón desapareado (ión O₂⁻ ligado a un Si) (Figura 2.2). Este electrón desapareado, a diferencia del NBOHC, no se encuentra localizado en un orbital del oxígeno, sino que está deslocalizado en dos orbitales coparalelos de la molécula O₂. Este modelo estructural se dedujo a partir de los resultados de la estructura hiperfina que producía el espín nuclear del isótopo ¹⁷O [23] y de la hiperfina con el ²⁹Si [21]. La banda de absorción óptica varía según sea un defecto de superficie (banda centrada en 5.4 eV) [129] o en el volumen del material (banda centrada en 5.3 eV) [4]. Debido a que esta banda presenta una anchura de 1.3 eV en el volumen, existe un solapamiento fuerte con la banda asignada al defecto NBOHC (centrada en 4.8 eV). Esto produce cambios en las bandas de absorción que hacen difícil discernir entre uno y otro defecto.

Con respecto a los mecanismos de formación, se producen defectos POR generalmente por difusión del oxígeno en su forma atómica y molecular, como se verá en el apartado 2.4.2. El mecanismo más eficiente consiste en la unión de un NBOHC con un oxígeno que se difunde por la red [130]. Otra vía de producción, consiste en añadir una molécula de oxígeno a un defecto E' [131]. No obstante, es importante recalcar la importancia del mecanismo de descomposición del defecto POR mediante irradiación, ya que, implica a los defectos E' y NBOHC en los experimentos. Uno de los mecanismos de descomposición propuestos, es la ruptura del enlace Si-O con rayos x [132]:



Una alternativa a este mecanismo de descomposición y que parece ser el predominante con respecto al anterior, es la ruptura del enlace O-O mediante luz láser de KrF (5.0 eV) o bien mediante rayos x en muestras a-SiO₂ con un alto contenido en OH, con la consecuente formación del defecto NBOHC [1, 129]:



El proceso descrito por la reacción (2.10) es dominante con respecto al descrito por la reacción (2.9). Esto puede ser debido a que la energía de enlace O-O (~260 kJ/mol⁻¹) es menor que la del enlace Si-O (~450 kJ/mol⁻¹) [133]. Sin embargo, hay evidencias de que la reacción 2.10 producida con láser de KrF en a-SiO₂ con un bajo contenido de grupos OH, destruye los defectos POR sin observar cambios en la concentración de otros centros paramagnéticos [134]. Esto último podría ser debido a que la mayoría de los defectos paramagnéticos NBOHC no muestran líneas RPE en este tipo de sílices, como ya se comentó más arriba (apartado 3.1.7).

La mayoría de los mecanismos de producción de defectos que se han expuesto en estos dos apartados proceden de resultados obtenidos mediante radiación ionizante. Sin embargo, también hay que tener en cuenta el efecto de las colisiones en las irradiaciones con partículas cargadas (electrones, iones, neutrones). En muestras irradiadas con neutrones rápidos y de alta fluencia, concretamente en KU1 y KS4V, se han observado aumentos considerables en las intensidades de las bandas de absorción asociadas a defectos puntuales de la red [87]. Por contra, en la muestra KS4V casi no aparecen estas bandas cuando se somete solamente a radiación ionizante (rayos γ). Por tanto, se cree que los defectos se generan exclusivamente por efecto de las colisiones de neutrones con átomos de la red, que los desplazan de su posición creando vacantes e intersticiales, que a su vez se convierten en defectos puntuales. Por otro lado, resultados obtenidos de implantación con iones en otro tipo de a-SiO₂, muestran que el daño producido es en su mayoría de tipo electrónico [3, 135], indicando que la producción de defectos puntuales debida a procesos radiolíticos es más importante que la debida a colisiones atómicas.

2.4. Difusión y reacción de especies en la red de a-SiO₂

Después de la irradiación a una temperatura T_i dada y cuando los defectos han alcanzado su estado estacionario, es muy común observar que éstos son inestables cuando sometemos al material a una temperatura igual o mayor que una temperatura umbral T_d. Este proceso de *tratamiento térmico* hace que los defectos formados por irradiación desaparezcan volviendo a su estado inicial o se conviertan en otros centros. Los mecanismos de conversión dependen del rango de temperatura que usemos, de la muestra (naturaleza y composición) y de las condiciones de irradiación. Normalmente, como regla general, los *centros paramagnéticos* creados por la irradiación desaparecen cuando alcanzamos una temperatura determinada [1, 131, 136]. Este proceso de destrucción de los defectos, que en la literatura se conoce como *blanqueo térmico* (*thermal annealing*), es una manera de estudiar la estabilidad de los mismos

en función de la temperatura, y así poder obtener información sobre su naturaleza y sus propiedades, así como, de los procesos que rigen su transformación en otros centros o el retorno a su estado inicial. La temperatura a la cual se produce esta cancelación se conoce como *temperatura de blanqueo*.

Existen varios procesos que pueden contribuir al *blanqueo térmico* de defectos en α -SiO₂. Históricamente, se creyó que el mecanismo básico era la recombinación cargas, es decir, pares electrón-hueco creados por la irradiación. Sin embargo, más tarde se reconoció que el proceso que prevalecía es el proceso de difusión y reacción de especies tales como el hidrógeno, el oxígeno y el agua, que podían convertir estos defectos en otros. Hoy en día, la idea de que varias moléculas puedan difundirse en α -SiO₂ en un rango amplio de temperaturas y que puedan reaccionar con defectos de la red está ampliamente aceptada y existen datos experimentales que la avalan [1, 131, 136]. A menudo, la reacción con una especie difundándose convierte un centro con unas características ópticas, en otro centro con características diferentes, lo que es de interés desde el punto de vista tecnológico.

La difusión es un proceso que depende de la temperatura y cada especie móvil está caracterizada por una temperatura concreta que se debe alcanzar para moverse a través de la red. Por tanto, la temperatura determina que ciertas especies puedan influir en el efecto de la irradiación, reaccionando con los defectos puntuales que se forman, siempre y cuando la concentración de esas especies sea lo suficientemente alta. En general, las especies que se difunden pueden estar presentes en α -SiO₂ antes de la irradiación, dependiendo del método de fabricación, o pueden formarse por los efectos de la irradiación misma, típicamente por radiólisis (apartado 2.2). Otra regla general que es importante en difusión, es que los defectos paramagnéticos, debido a que presentan electrones desapareados, suelen ser mucho más reactivos que los defectos diamagnéticos, con lo que reaccionan más fácilmente con las especies que se difunden [1, 131, 136].

Los efectos relacionados con la difusión son tema de interés hoy en día. Los mecanismos de difusión de varias especies móviles en α -SiO₂ y sus interacciones con la red y los defectos puntuales son tema de estudio actualmente existen muchos trabajos experimentales y de simulación por ordenador [137-139].

Otro aspecto importante no mencionado todavía, es la cinética de los procesos justo después de irradiar. Algunos experimentos de irradiación a varias temperaturas muestran que al final de la exposición, la concentración de los defectos paramagnéticos E' y NBOHC formados varía en el tiempo [55, 117, 140, 141], y normalmente decae hasta que alcanza un valor estacionario. Estos procesos, que se conocen como *cinéticas post-irradiación*, dependen de las condiciones experimentales y pueden dar información detallada de la dinámica y de las propiedades de los defectos. En este trabajo de tesis, no se ha hecho un estudio de estas cinéticas, debido a la falta de infraestructura para realizarlos. Por tanto, el estudio se ha realizado a partir de concentraciones en estado estacionario, que representan sólo el resultado estable de la generación y el blanqueo térmico a una temperatura dada de irradiación. Sin embargo, sí que se ha tenido en cuenta este efecto a la hora de discutir algunos resultados.

2.4.1. Teoría de la difusión

En el caso más simple, la *difusión* se define como el movimiento de las especies químicas dado por el gradiente de la concentración de la especie. Una buena aproximación es suponer que la densidad del flujo \vec{J} de una especie es proporcional al gradiente de su concentración ρ :

$$\vec{J} = -D \vec{\nabla} \rho \quad (2.11)$$

Esta expresión se la conoce como ley de Fick [142, 143] donde D es la *constante de difusión* que es característica de cada especie en un sistema determinado. Sin entrar en detalles con las soluciones, es útil definir también otro parámetro de interés: la *longitud de difusión media* L_d , que representa la distancia media que recorre la especie (átomo o molécula) en un intervalo de tiempo dado. En geometría tridimensional, $L_d = \sqrt{6Dt}$ [142-144].

Existen dos mecanismos principales de difusión en los materiales: *difusión de vacante* y *difusión de intersticial* [142-144]. En el primero, el proceso elemental de transporte de materia es el salto de un ión desde su posición de la red a una vacante próxima. Este mecanismo es importante en metales, en aleaciones y sólidos iónicos. En el segundo, los átomos o moléculas se difunden mediante saltos desde un sitio intersticial de la red a otro. Este mecanismo es el dominante en sólidos covalentes, tales como $\alpha\text{-SiO}_2$, el cual presenta estructuras muy abiertas, permitiendo la difusión de las especies fácilmente a través de sitios intersticiales. Por el contrario, en este material se requiere una cantidad de energía alta para romper los enlaces, lo que hace que la difusión de vacante sea desfavorable [143].

Desde el punto de vista microscópico, el movimiento de una molécula desde un sitio intersticial a otro en un sólido requiere superar cierta barrera de potencial, que depende de la configuración de los átomos en esa zona. Este proceso se puede expresar mediante la *ecuación de Arrhenius*, que relaciona la *constante de difusión macroscópica* D con la temperatura absoluta T del proceso:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (2.12)$$

donde a D_0 se le denomina *factor preexponencial de la constante de difusión*, k_B es la constante de Boltzmann y E_a es la *energía de activación* del proceso. Los parámetros E_a y D_0 se pueden determinar a partir de los valores experimentales de D medidos a varias temperaturas, mediante un ajuste lineal de la representación $\ln D$ en función de $1/T$. A esta representación se le denomina *plot de Arrhenius*. El valor de E_a es típicamente de una fracción de electronvoltio y puede ser interpretado como una estimación de la barrera de potencial que separa dos sitios intersticiales vecinos. Se ha observado que para un sólido determinado, E_a está relacionado con las dimensiones de la especie que se difunde [143], siendo su valor más pequeño para átomos y moléculas pequeñas como H_2 . El factor D_0 está relacionado con la entropía de activación por difusión y la frecuencia vibracional de la especie en cada sitio

intersticial, siendo su valor típico de $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. En la Tabla 2.3 se dan algunos valores de los parámetros de difusión para algunas especies en a-SiO₂.

Tabla 2.3. Parámetros de difusión de algunas especies comunes en a-SiO₂ [145]. La columna rango muestra los valores de temperatura para los cuales los parámetros de difusión de las dos primeras columnas fueron medidos. D (300 K) es la constante de difusión calculada a temperatura ambiente y L_d en 1 h es la longitud media de difusión en una hora a esa temperatura.

	$D_0 \text{ (cm}^2\text{s}^{-1}\text{)}$	$E_a \text{ (eV)}$	Rango (K)	$D \text{ (cm}^2\text{s}^{-1}\text{) a 300K}$	$L_d \text{ (cm) en 1 h}$
H	$1,0 \times 10^{-4}$	0,18	77-130	$9,5 \times 10^{-8}$	$4,5 \times 10^{-2}$
H₂	$5,7 \times 10^{-4}$	0,45	570-1270	$1,6 \times 10^{-11}$	$5,8 \times 10^{-4}$
O	$1,0 \times 10^{-3}$	1,1	473-800	$3,3 \times 10^{-22}$	$2,7 \times 10^{-9}$
O₂	$2,9 \times 10^{-4}$	1,17	1220-1350	$6,4 \times 10^{-24}$	$3,7 \times 10^{-10}$
H₂O	$1,7 \times 10^{-4}$	0,76	400-1500	$2,9 \times 10^{-17}$	$7,9 \times 10^{-7}$
He	$3,0 \times 10^{-4}$	0,24	300-600	$6,6 \times 10^{-11}$	$2,5 \times 10^{-2}$
Ne	$5,1 \times 10^{-4}$	0,41	300-770	$1,0 \times 10^{-19}$	$1,2 \times 10^{-3}$
Cl	$1,6 \times 10^{-4}$	2,2	273-473	$1,7 \times 10^{-41}$	$9,7 \times 10^{-14}$

Existen dos problemas relacionados con la difusión de especies en el material, En primer lugar, cuando la temperatura aumenta, las especies pueden reaccionar con la red, Por ejemplo, a $T \gtrsim 700 \text{ K}$ la molécula H₂ en a-SiO₂, puede interaccionar con los grupos Si-O-Si formando grupos silanol (Si-OH) y silano (Si-H) [42], Incluso a mayor temperatura es posible que el grupo silanol se descomponga formando hidrógeno adicional [146], Esto hace que la constante de difusión varíe con la temperatura. El agua, sin embargo, reacciona con la red en la mayoría de los rangos de temperatura, presentando diferentes constantes de difusión y dependiendo de las condiciones experimentales [143], En segundo lugar, cuando se llevan a cabo medidas en un rango de temperatura amplio, es frecuente observar desviaciones con respecto al comportamiento de Arrhenius (2.12), En particular, a menudo se observa que la pendiente en el plot de Arrhenius tiende a aumentar con la temperatura, y por tanto, en general, se producen cambios pequeños en los valores de difusión. En a-SiO₂, este comportamiento se observa claramente para el átomo de helio y neón [147]. Estas desviaciones se interpretan mediante argumentos teóricos que sugieren que D_0 debe ser proporcional a T ó \sqrt{T} [143]. No obstante, Shelby y Keeton [148] proponen otra explicación de esos resultados. En ella parten de la hipótesis de que la energía de activación E_a del proceso en la red de a-SiO₂, debe ser considerada como un parámetro que fluctúa de un sitio a otro de la red, y por tanto, sus valores deberían seguir una distribución estadística centrada en un valor medio de la energía $\langle E_a \rangle$ con una desviación estándar dada. Cualitativamente, se puede decir que la difusión local en el vidrio no es uniforme debido a que las especies móviles atraviesan sitios intersticiales de varios tamaños y formas. Siguiendo esta interpretación, se ha demostrado que a partir de una distribución dada se pueden reproducir bastante bien varios resultados experimentales sobre la difusión de He [149] en a-SiO₂. Sin embargo, cuando se consideran intervalos de temperatura no muy amplios, la expresión (2.12) es una buena aproximación para muchos experimentos y se usa habitualmente para el análisis de procesos de difusión [143]. Aún así, se debe considerar que los parámetros E_a y D_0 están sujetos a cierta indeterminación. Con respecto a E_a , que es más influyente que D_0 , los efectos descritos anteriormente dan lugar a fluctuaciones del 10% de su valor. Por tanto, cuando se usen parámetros de difusión de la

literatura, se debe tener en cuenta para qué intervalos de temperatura se han realizado las medidas (Tabla 2.3).

2.4.2. Reacciones favorecidas por la difusión en α -SiO₂

Se considera la reacción en la que dos especies A y B reaccionan para formar una tercera C:



donde sus concentraciones $\{A\}$, $\{B\}$ y $\{C\}$ dependen del tiempo. En muchos casos, esta reacción dependiente del tiempo se describe mediante una ecuación diferencial no lineal en la cual, la derivada con respecto al tiempo de cada una de las concentraciones es proporcional al producto de las concentraciones de los reactivos:

$$\frac{d\{A\}}{dt} = \frac{d\{B\}}{dt} = -\frac{d\{B\}}{dt} = -k\{A\}\{B\} \quad (2.14)$$

donde k se denomina *constante de ritmo* del proceso. Para que ocurra la reacción anterior, las especies A y B deben estar lo suficientemente cerca para poder reaccionar. En este punto, o bien reaccionan, o bien siguen difundiéndose por la red separándose la una de la otra. A partir de aquí, se pueden definir dos constantes de tiempo típicas: τ_R , que es el *tiempo de reacción* o el tiempo requerido por el par para reaccionar, y τ_D , o *tiempo de difusión*, que es el tiempo medio que tardan las especies en separarse la una de la otra sin reaccionar, una cierta distancia. Por simplicidad, supongamos que la especie A (inmóvil) y la especie B (móvil), reaccionan cuando están a una distancia igual o menor que r_0 . En este esquema, la magnitud τ_D será el tiempo que tarda B en atravesar una zona delimitada por una esfera de radio r_0 centrada en la especie A, es decir $\tau_D \sim r_0^2/D$ [145]. En la Figura 2.9 se ha representado dicho esquema en el que aparecen las dos constantes de tiempo típicas.

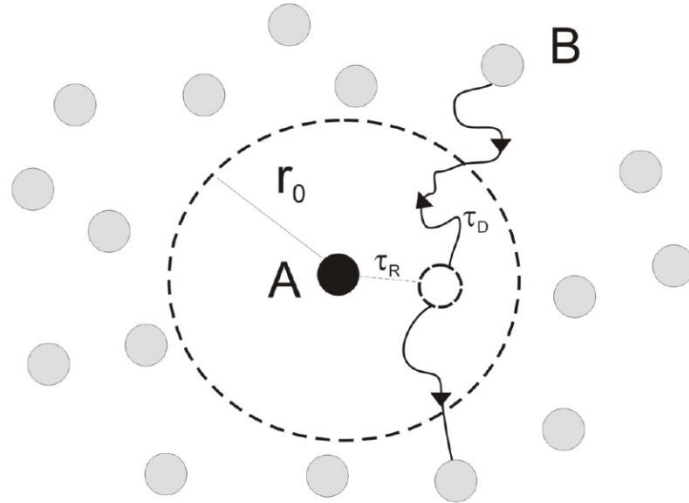


Figura 2.9. Esquema de una reacción entre dos especies A (inmóvil) y B (móvil) dentro de un sólido. La línea continua representa la trayectoria de difusión de la especie B. Figura adaptada de referencia [145].

Según el esquema anterior, las reacciones se pueden clasificar dependiendo de las dos constantes de tiempo mencionadas. Si $\tau_D \gg \tau_R$, cada encuentro que se produce entre las especies A y B formará automáticamente C, ya que, la difusión es tan lenta, que las especies permanecen a corta distancia durante tiempos largos para que puedan reaccionar. Por tanto, la reacción está controlada en todo momento por la difusión de las especies y la reacción estará *limitada por difusión* (*diffusion-limited*). Si por el contrario, $\tau_R \gg \tau_D$, las especies necesitarán encontrarse muchas más veces para que puedan reaccionar y la reacción (2.12) estará *limitada por reacción*, es decir, controlada por la interacción local más que por la migración de las especies. Estas dos situaciones clasifican las reacciones entre especies, pero pueden ocurrir situaciones intermedias. Normalmente, para los procesos que ocurren en sólidos o líquidos, al ser muy lenta la difusión de las especies, las reacciones son *limitadas por difusión* [142].

En los libros de texto, para describir una reacción limitada por difusión se parte de la aproximación propuesta por Smoluchowski: “dos especies reaccionan instantáneamente cuando su distancia es menor que cierta cantidad r_0 a la que se denomina *radio de captura*”. Haciendo uso de la expresión de Fick (2.11) y partiendo de un modelo simple sujeto a ciertas limitaciones denominado “*The Trapping Problem*”, donde una de las especies permanece inmóvil, se puede llegar a la expresión que determina la constante de ritmo de la reacción entre las dos especies [142, 144]:

$$k_d = 4\pi r_0 D \quad (2.15)$$

De esta manera, a partir de la Tabla 2.3 y de la expresión (2.12) para calcular D , se puede obtener k_d , donde el valor r_0 es aproximadamente 5 \AA . Sin embargo, este modelo no tiene en cuenta ni las especies que desaparecen durante la reacción, ni las distribuciones iniciales de los

reactivos, ni la posibilidad de que A y B puedan difundirse. Debido a esto, existen otros modelos que resuelven este problema como el propuesto por Waite formulado en términos de densidad de probabilidad de los reactivos [150], o el modelo extendido de éste propuesto por Collins [151], el cual describe procesos que no están puramente *limitados por difusión*, y permite el cálculo de la constante de ritmo limitada por reacción k_r . Aún así, la aproximación dada por la expresión (2.15) da cuenta de la mayoría de reacciones limitadas por difusión de especies que ocurren en a-SiO₂.

Independientemente de si la reacción está limitada por difusión o por reacción, su constante de ritmo sigue un comportamiento Arrhenius:

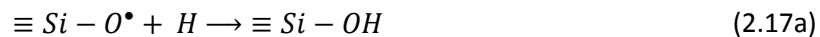
$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (2.16)$$

siendo A el *factor preexponencial de la constante de ritmo*. En el caso de que la reacción esté limitada por la difusión, a partir de las expresiones (2.12) y (2.15) se tiene que $A = 4\pi r_0 D_0$. Esto va a permitir diferenciar en los experimentos si las reacciones son de uno u otro tipo, siempre que se pueda obtener previamente la constante de ritmo de reacción k .

Llegados a este punto, es necesario hacer un resumen de algunos de los procesos que tienen lugar cuando las especies más comunes que se difunden en la red de a-SiO₂ (hidrógeno y oxígeno en forma atómica y molecular y agua), reaccionan con otras especies diferentes o con defectos preexistentes en el material, o bien con los que se producen mediante irradiación.

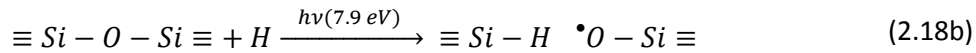
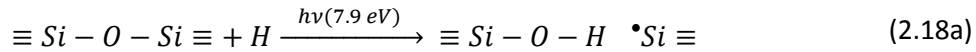
a) Hidrógeno

Una de las especies cuya difusión ha sido muy estudiada, y tal como se apuntó en el apartado 2.1.2, es la impureza más común en a-SiO₂ y se puede encontrar, o bien ligado a la red, o bien libre en el material en forma atómica H o molecular H₂. Si está ligado a la red, la forma más habitual de encontrarlo es formando grupos Si-H o Si-OH, o menos frecuente, formando los defectos H(I) y H(II) (apartado 2.1.2). También se vio que los enlaces de estos dos grupos podían romperse mediante irradiación dando lugar a los defectos paramagnéticos E' y NBOHC y H⁰ (apartado 2.3). Debido a su alta constante de difusión, el hidrógeno atómico empieza a ser móvil a una temperatura de $T > 130\text{K}$ y reacciona fácilmente con muchos defectos puntuales de la red como por ejemplo los defectos paramagnéticos E' y NBOHC [52]:



También puede reaccionar con defectos diamagnéticos como por ejemplo el defecto ODC(I) para formar el defecto E'_{β} (2.3), que aparece en muestras irradiadas con rayos x a 77K con un alto contenido en hidrógeno. También lo hace con el ODC(II) para formar el defecto H(I) (2.5).

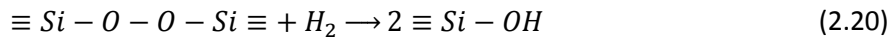
Normalmente, el hidrógeno atómico recorre grandes distancias dentro del material sin reaccionar con la red. Sin embargo, cuando el material está expuesto a radiación, ciertos enlaces en la red de $\alpha\text{-SiO}_2$ se excitan electrónicamente y favorecen la reacción con el hidrógeno. De esta manera, en muestras sintéticas con alto contenido de OH y excitadas con luz láser a 7.9 eV, la ruptura de enlaces tensionados Si-O-Si de la red puede dar lugar a las reacciones siguientes [44]:



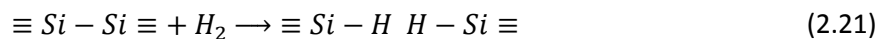
Pero no sólo el hidrógeno atómico puede reaccionar con los defectos puntuales de la red o la red misma, ya que, debido a que es muy reactivo, puede combinarse con otro hidrógeno y formar la molécula H_2 :



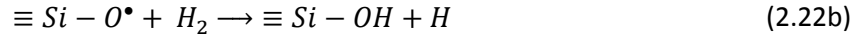
La molécula H_2 se difunde fácilmente y puede reaccionar con la red. A partir de una temperatura $T > 200 \text{ K}$, empieza a difundirse y también puede reaccionar con defectos puntuales. Dependiendo del tipo de muestra y de las condiciones a las que está sometida H_2 (temperatura elevada, alta presión, radiación ionizante, etc...) reaccionará con un defecto u otro de la red. Por ejemplo, algunos estudios muestran la reacción de la molécula H_2 con los defectos POL diamagnéticos en muestras con un bajo contenido en OH después de exponerlas a una atmósfera de H_2 y una temperatura $T \geq 400^\circ \text{C}$. La reacción forma nuevos grupos OH [42]:



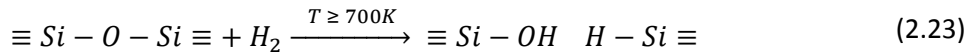
Siguiendo esta línea, otro defecto que reacciona a mayor temperatura ($T \geq 600^\circ \text{C}$) con la molécula H_2 es la vacante de oxígeno ó ODC (I) para formar grupos Si-H, donde la reacción tiene lugar sometiendo la muestra a un flujo de H_2 gas [47]:



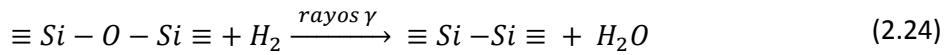
Sin embargo, a la temperatura de difusión de la molécula H_2 ($T \sim 200 \text{ K}$) también se producen reacciones con los defectos paramagnéticos de la red, como el E' y NBOHC [52]:



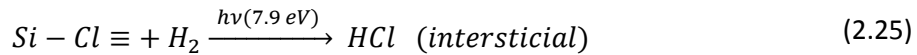
donde el hidrógeno que se libera en las reacciones se difunde por la red y puede volver a reaccionar con otros defectos. Con respecto al tipo de reacción, hay evidencias que muestran que la reacción de H_2 con el defecto E' (2.22a) está limitada por reacción, al contrario que ocurre con las reacciones (2.22ab), (2.17a) y (2.17a) , donde la difusión de las especies H^0 y H_2 es la que controla el ritmo de las mismas. Este comportamiento está relacionado con la alta energía de enlace que presenta la molécula del H_2 (~ 4.5 eV), haciendo que sea lo suficientemente estable como para que no reaccione tan fácilmente con los defectos puntuales de la red. Debido a esto, frecuentemente la molécula H_2 reacciona cuando la temperatura es alta, como hemos visto antes (2.20) y (2.21). Y no sólo lo hace con los defectos puntuales, sino también con los grupos Si-O-Si de la red para formar grupos Si-H y Si-OH [42]:



Por otro lado, al igual que ocurría en el caso del hidrógeno, también se ha considerado que H_2 reaccione con los grupos Si-O-Si cuando éstos se excitan electrónicamente con radiación ionizante, como rayos γ , para formar un defecto ODC(I) más una molécula de agua [37, 56]:



También es posible que reaccione con grupos de tipo extrínsecos presentes en el material, como por ejemplo, el grupo Si-Cl, donde a la muestra se le somete a una temperatura de 423 K, una presión atmosférica de 145 atm.(en atmósfera de H_2) y a irradiación láser de 7.9 eV, para así obtener ácido clorhídrico intersticial [30]:



b) Oxígeno

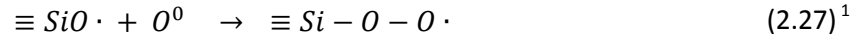
Debido a que el oxígeno es un componente de $\alpha\text{-SiO}_2$, las reacciones que involucran al mismo y su difusión, se clasifican como fenómenos de tipo intrínseco que tienen lugar en este material. Como esta especie en forma atómica no tiene una señal espectroscópica definida, se tiene que detectar por métodos indirectos a partir de medir las concentraciones de su forma molecular O_2 u otras especies como el defecto POL (apartado 2.1), empleando técnicas como la fotoluminiscencia, espectroscopía Raman o absorción óptica tanto en el infrarrojo como en el

ultravioleta vacío [2]. Es posible también observarlo a partir de medir la variación en las concentraciones de las especies NBOHC y POR [133], puesto que estos defectos se crean quitando o añadiendo un átomo de oxígeno a su estructura, como se verá a continuación.

A temperatura ambiente, existen átomos de oxígeno en sitios intersticiales de la red que no se empiezan a difundir hasta que el sistema alcanza una temperatura de $T \sim 200^\circ\text{C}$ [152]. Estudios teóricos predicen que el oxígeno intersticial se encuentra formando un POL [2]. Cuando el material alcanza temperaturas cercanas a $T \sim 200^\circ\text{C}$, éste empieza a difundirse por la red y reacciona con el defecto E', para formar el defecto NBOHC [153]:

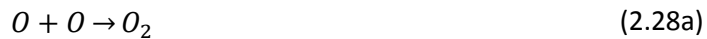


También se ha sugerido que podría formar POR a partir de la reacción entre un NBOHC y un átomo de oxígeno [153]:



Esta reacción fue verificada en muestras de a-SiO₂ (tipo III) con un alto contenido en OH (apartado 3.4), donde primeramente fueron expuestas a tratamientos térmicos en aire para introducir O₂ en las mismas, y posteriormente, irradiadas con luz láser de F₂ ($h\nu = 7.4 \text{ eV}$), para formar oxígeno O⁰ y NBOHC a partir de los grupos silanol SiOH (2.8).

El oxígeno puede estar presente en la red de forma intersticial sólo o formando enlace con otros oxígenos para formar la molécula O₂ [153] u ozono O₃. La molécula O₂ se forma simplemente debido al encuentro de dos átomos de oxígeno (dimerización) cuando estos empiezan a difundirse ($T \sim 200^\circ\text{C}$), mientras que la formación de ozono O₃ tiene lugar por excitación electrónica, como la producida por un laser de excímero ArF ($\sim 6.4 \text{ eV}$) [154] o KrF ($\sim 5.0 \text{ eV}$) [27]:



Skuja usa la reacción dada por la expresión (2.28a) para el cálculo de la difusión del oxígeno, partiendo de la base de que la reacción está limitada por difusión [152]. La energía de activación E_a calculada de esta manera (1.0-1.5 eV) coincide con la temperatura de activación

¹ En todos los experimentos realizados, se parte de la base de que estas dos reacciones sólo dependen de la difusión del oxígeno atómico, por lo que parecen ser limitadas por difusión, ya que, tienen lugar a la temperatura de difusión del oxígeno 152. K. Kajihara, T. Miura, H. Kamioka, A. Aiba, M. Uramoto, Y. Morimoto, M. Hirano, L. Skuja and H. Hosono, Journal of Non-Crystalline Solids **354** (2008).. Sin embargo, no hay evidencias en la literatura que demuestren esta suposición.

teórica (1.3 eV), obtenida a partir de predecir la difusión como si el oxígeno fuera un defecto POL [2]. No obstante, hay otros experimentos que obtienen una energía de activación más pequeña ($\sim 0.1-0.4$ eV) [152].

En lo que respecta a la reacción con la red, las moléculas O_2 intersticiales se pueden introducir en $\alpha\text{-SiO}_2$ durante la síntesis del material o más tarde mediante la difusión de la especie en tratamientos térmicos. Además, es posible que ésta se difunda y reaccione con otros defectos puntuales de la misma. La difusión de esta especie tiene lugar a una temperatura de ~ 400 °C y es frecuente que reaccione con el defecto paramagnético E' para dar un POR [152]:



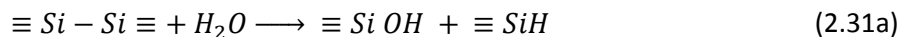
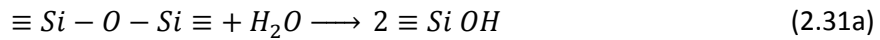
La reacción (2.29) depende de la difusión del O_2 y la concentración de las especies de partida. Esto fue sugerido por Edwards y Fowler [155] y más tarde se verificó experimentalmente [156]. Dicho de otra forma, dicha reacción está limitada por difusión de la especie O_2 en el material, al contrario que ocurría con la especie H_2 (expresión (2.22a)).

c) Agua

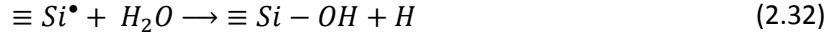
Algunos autores proponen la reacción entre una molécula de hidrógeno y una de oxígeno, para formar agua. Una posibilidad, es que el H_2 se difunda por la red y reaccione con el O_2 , el cual se ha introducido en la red bien porque se ha sometido previamente a la muestra a tratamientos térmicos previos, o bien porque está ya presente debido a que la muestra tenga exceso de oxígeno [42]:



Se sabe que la molécula de agua se difunde en $\alpha\text{-SiO}_2$ y que reacciona con la red formando grupos Si-OH [143]. Existen varios experimentos sobre la difusión del agua que se llevaron a cabo manteniendo la muestra en atmósferas de vapor, a temperaturas que variaban entre 100 y 1200 °C. En ellos, o bien la molécula reacciona con los enlaces Si-O para formar grupos SiOH, o bien con los defectos ODC(I) para formar un grupo SiOH y otro SiH [143, 157]:

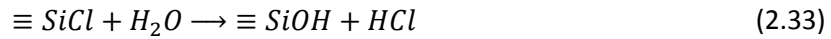


Con respecto a la reacción con centros paramagnéticos, hay evidencias de que los centros E'_γ se destruyen en muestras de $\alpha\text{-SiO}_2$ con un alto contenido en OH. Esta reacción tiene lugar a temperaturas superiores a ~ 150 °C entre los E'_γ y el agua que se difunde por la red [48]:



donde hipotéticamente este agua que reacciona, proviene de procesos radiolíticos que son los responsables de desplazar el oxígeno y el hidrógeno desde su posición en la red, para formar agua mediante la reacción dada por la expresión (2.29).

En muestras sintéticas, donde existe una concentración de cloro alta, es posible que el agua reaccione con los grupos Si-Cl que se forman en el proceso de fabricación. Recientemente, se ha observado que a una temperatura de $\sim 400^{\circ}C$ se produce esta reacción en la que se forma un grupo SiOH y HCl [158]:



Hasta ahora, se han descrito los procesos de difusión más comunes que tienen lugar en α -SiO₂. No obstante, existen otras especies presentes en el material, que son impurezas metálicas extrínsecas introducidas en el proceso de fabricación. Sobre todo, hay que tenerlas en cuenta en muestras de α -SiO₂ obtenidas a partir de cuarzo natural fundido (muestras de tipo I y II como se verá en el siguiente capítulo), puesto que su concentración es relativamente alta e intervienen en los procesos de irradiación. Como se vio en el apartado 2.1.2, algunas de estas impurezas metálicas como el Al, Ge son sustituyentes del silicio y por tanto, forman parte de la red y no se desplazan de su posición (exceptuando la irradiación por colisión). Sin embargo, otras como el Li, Na y Ca, quedan en sitios intersticiales y se difunden cuando el material alcanza una temperatura determinada. Como ejemplo, ya se vio que los cationes de estas especies estabilizan el defecto paramagnético Al-E', o lo inestabilizan como es el caso del defecto Al-OHC.

Bibliografía

1. G. Pacchioni, L. Skuja and D. L. Griscom, *Defects in SiO₂ and Related Dielectrics: Science and Technology*. (Kluwer Academic Publishers, USA, 2000).
2. L. Skuja, M. Hirano, H. Hosono and K. Kajihara, *Phys. Stat. Sol. (c)* **2** (1), 15-24 (2005).
3. H. Hosono and N. Matsunami, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **141** (1998).
4. L. Skuja, *Journal of Non-Crystalline Solids* **239** (1-3), 16-48 (1998).
5. W. H. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 3841 (1932).
6. A. C. Wright, *Neutron and X-Ray Amorphography, Chapter 8 of Experimental Techniques of Glass Science*. (Westerville, 1993).
7. A. C. Wright, *Journal of Non-Crystalline Solids* **106**, 1 (1988).
8. X. Yuan, *Journal of Non-Crystalline Solids* **319**, 31-43 (2003).
9. R. H. Sands, *Phys. Rev.* **99**, 1222 (1955).
10. F. Agulló-López, C. R. A. Catlow and P. D. Townsend, *Point defects in materials*. (Academic Press Limited, 1988).
11. D. L. Griscom, *Journal of Non-Crystalline Solids* **40**, 211-272 (1980).
12. D. L. Griscom, *Phys. Rev. B* **20** (5), 1823 (1979).
13. D. L. Griscom, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **1** (1984).
14. W. L. Warren, E. H. Poindexter, M. Offenbergl and W. Müller-Warmuth, *J. Electrochem. Soc.* **139** (3) (1992).
15. D. L. Griscom, *Phys. Rev. B* **34** (11) (1986).
16. J. Vitko Jr, *J. Appl. Phys.* **49** (11) (1978).
17. K. L. Brower, *Phys. Rev. Lett.* **41** (13) (1978).
18. K. L. Brower, *Phys. Rev. B* **20** (5) (1979).
19. D. L. Griscom, *Journal of Non-Crystalline Solids* **31**, 241-266 (1978).
20. M. Stapelbroek, D. L. Griscom, E. J. Friebele and G. H. J. Sigel, *Journal of Non-Crystalline Solids* **32**, 313-326 (1979).
21. D. L. Griscom and E. J. Friebele, *Phys. Rev. B* **24** (8), 4896 (1981).
22. D. L. Griscom and M. Mizuguchi, *Journal of Non-Crystalline Solids* **239**, 66-77 (1998).
23. E. J. Friebele, D. L. Griscom, M. Stapelbroek and R. A. Weeks, *Phys. Rev. Lett.* **42** (20), 1346 (1979).
24. R. Schnadt and A. Räuber, *Solids State Commun.* **9** (1971).
25. A. N. Trukhin, J. Teteris, A. Fedotov, D. L. Griscom and G. Buscarino, *Journal of Non-Crystalline Solids* **355** (2009).
26. B. I. Bleaney and B. Bleaney, *Electricity and Magnetism, by B.I. Bleaney and B. Bleaney*. (1965).
27. K. Awazu and H. Kawazoe, *Journal of Non-Crystalline Solids* **179** (1994).
28. M. Guzzi, M. Martini, A. Pleari, F. Pio, A. Vedda and C. B. Azzoni, *Journal of Physics-Condensed Matter* **5** (43), 8105-8116 (1993).
29. R. Tohmon, H. Muzuno, Y. Ohki, K. Sasagane, K. Nagasawa and Y. Hama, *Phys. Rev. B* **39**, 1337-1345 (1989).
30. L. Skuja, K. Kajihara, M. Hirano and H. Hosono, *Journal of Non-Crystalline Solids* **353** (2007).
31. K. M. Davis and M. Tomozawa, *Journal of Non-Crystalline Solids* **201** (1996).
32. G. Navarra, R. Boscaino, M. Leone and B. Boizot, *Journal of Non-Crystalline Solids* **353** (2007).
33. G. Navarra, E. Vella, S. Grandi, M. Leone and R. Boscaino, *Journal of Non-Crystalline Solids* **355** (2009).
34. D. L. Griscom, *Journal of Non-Crystalline Solids* **352** (2006).
35. D. L. Griscom, *Phys. Rev. B* **40** (6) (1989).

36. J. E. Shelby, *Introduction to glass science and technology*. (Cambridge, 2005).
37. K. Kajihara, M. Hirano, L. Skuja and H. Hosono, *Phys. Rev. B* **78** (2008).
38. H. Hosono, Y. Ikuta, T. Kinoshita, K. Kajihara and M. Hirano, *Physical Review Letters* **87** (17) (2001).
39. L. D. Bogomolova, V. A. Jachkin and S. A. Prushinsky, *Journal of Non-Crystalline Solids* **210**, 101-118 (1997).
40. L. D. Bogomolova and Y. G. Teplyakov et al., *Journal of Non-Crystalline Solids* **202**, 185-193 (1996).
41. R. H. Magruder III, A. Stesmans, K. Clémer, R. A. Weeks and R. A. Weller, *Journal of Non-Crystalline Solids* **352** (2006).
42. L. Nuccio, S. Agnello and R. Boscaino, *Applied Physics Letters* **93** (2008).
43. L. Skuja, K. Kajihara, M. Hirano and H. Hosono, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **In press** (2008).
44. L. Skuja, K. Kajihara, M. Hirano, A. Saitoh and H. Hosono, *Journal of Non-Crystalline Solids* **352** (2006).
45. K. Kajihara, L. Skuja, M. Hirano and H. Hosono, *Phys. Rev. B* **74** (2006).
46. B. C. Schmidt, F. M. Holtz and J. M. Bény, *Journal of Non-Crystalline Solids* **240** (1998).
47. H. Hosono, Y. Abe, H. Imagawa, H. Imai and K. Arai, *Phys. Rev. B* **44** (21), 12043 (1991).
48. L. Nuccio, S. Agnello and R. Boscaino, *Phys. Rev. B* **79** (2009).
49. N. G. Cherenda et al., *Phys. Stat. Sol. (b)* **69** (1975).
50. V. G. Plotnichenko, V. O. Sokolov and E. M. Dianov, *Journal of Non-Crystalline Solids* **261** (2000).
51. G. E. Walrafen and S. R. Samanta, *J. Chem. Phys.* **69** (1978).
52. D. L. Griscom, *J. Appl. Phys.* **58** (7) (1985).
53. J. E. Shelby, *Journal of Non-Crystalline Solids* **179**, 138 (1994).
54. A. Abragam and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*. (Oxford, 1970).
55. K. Kajihara, L. Skuja and M. Hirano, *Applied Physics Letters* **79** (12) (2001).
56. Y. Ikuta, K. Kajihara, M. Hirano, S. Kikugawa and H. Hosono, *Applied Physics Letters* **80** (21), 3916-3918 (2002).
57. L. Skuja, *Journal of Non-Crystalline Solids* **149** (1992).
58. H. Hosono, Y. Abe, D. L. Kinser, R. A. Weeks, K. Muta and H. Kawazoe, *Phys. Rev. B* **46** (1992).
59. K. Awazu, H. Onuki and K. Muta, *Journal of Non-Crystalline Solids* **211** (1997).
60. S. Agnello, R. Boscaino, M. Cannas, F. M. Gelardi and M. Leone, *Recent Res. Devel. Non-Crystalline Solids* **2** (2002).
61. J. H. Cawford and L. M. Slifkin, *Point defects in solids*. (New York, 1972).
62. R. A. B. Devine, J. P. Duraut and E. Dooryhée, *Structure and imperfections in amorphous and crystalline silicon dioxide*. (2000).
63. R. L. Pfeffer, *J. Appl. Phys.* **57** (1985).
64. R. A. B. Devine and J. Arndt, *Phys. Rev. B* **39** (1989).
65. Oens and Homes, *J. Appl. Phys.* **30** (8), 1289 (1959).
66. Dörschel, Schuricht and Steuer, **1995** (The physics of radiation protection).
67. P. K. Gupta and A. R. Cooper, *Journal of Non-Crystalline Solids* **123** (1-3), 14-21 (1990).
68. N. V. Doan and F. Rossi, *Materials under irradiation*. (1993).
69. H. Fischer, G. Gotz and H. Karge, *Physica Status Solidi a-Applied Research* **76** (1), 249-256 (1983).
70. J. C. Balanzat E. and Bouffard S.; Eds. Dunlop A., Rullier F., Templier C. and Davenas J., *Trans Tech Publications Ltd* pag.7., (1993).
71. S. L. Chan, L. F. Gladden and S. R. Elliott, *Journal of Non-Crystalline Solids* **106** (1-3), 413-416 (1988).

72. M. Nastasi and J. W. Mayer, *Ion Implantation and Synthesis of Materials*. (New York, 1965).
73. J. F. Ziegler, J. P. Biersack and M. D. Ziegler, *Stopping and Range of Ions in Matter*. (2008).
74. G. S. Was, *Fundamentals of Radiation Materials Science: Metals and Alloys*. (2007).
75. G. Buscarino, S. Agnello, F. M. Gelardi and R. Boscaino, *Physical Review B* **80** (9) (2009).
76. U. Katenkamp, H. Karge and R. Prager, *Radiation Effects and Defects in Solids* **48** (1-4), 31-34 (1980).
77. G. W. Arnold, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* **65** (1-4), 213-216 (1992).
78. N. Itoh, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* **116** (1-4), 33-36 (1996).
79. L. Douillard and J. P. Duraud, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* **107** (1-4), 212-217 (1996).
80. E. R. Hodgson, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* **191**, 744-751 (2002).
81. A. Moroño and E. R. Hodgson, *Journal of Nuclear Materials* **258**, 1889-1892 (1998).
82. A. Gorshkov, D. Orlinski, V. Sannikov, K. Vukolov, S. Goncharov, Y. Sadovnikov and A. Kirillov, *Journal of Nuclear Materials* **273** (3), 271-276 (1999).
83. M. Decretton, T. Shikama and E. Hodgson, *Journal of Nuclear Materials* **329**, 125-132 (2004).
84. A. Ibarra and E. R. Hodgson, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* **218**, 29-35 (2004).
85. K. Y. Vukolov and B. A. Levin, *Fusion Engineering and Design* **66-68**, 861-864 (2003).
86. A. Morono, R. Vila and E. R. Hodgson, *Journal of Nuclear Materials* **329**, 1438-1441 (2004).
87. M. Leon, P. Martin, R. Vila, J. Molla and A. Ibarra, *Fusion Engineering and Design* **84** (7-11), 1174-1178 (2009).
88. D. L. Griscom, *Journal of Non-Crystalline Solids* **357** (8-9), 1945-1962 (2011).
89. R. A. Weeks, *Journal of Applied Physics* **27** (11), 1376-1381 (1956).
90. R. H. Silsbee, *Journal of Applied Physics* **32** (8), 1459-& (1961).
91. F. J. Feigl, W. B. Fowler and K. L. Yip, *Solid State Communications* **14** (3), 225-229 (1974).
92. J. K. Rudra and W. B. Fowler, *Physical Review B* **35** (15), 8223-8230 (1987).
93. D. C. Allan and M. P. Teter, *Journal of the American Ceramic Society* **73** (11), 3247-3250 (1990).
94. K. C. Snyder and W. B. Fowler, *Physical Review B* **48** (18), 13238-13243 (1993).
95. M. Boero, A. Pasquarello, J. Sarnthein and R. Car, *Physical Review Letters* **78** (5), 887-890 (1997).
96. A. S. Mysovsky, P. V. Sushko, S. Mukhopadhyay, A. H. Edwards and A. L. Shluger, *Physical Review B* **69** (8) (2004).
97. D. R. Sempolinski, T. P. Seward, C. Smith, N. Borrelli and C. Rosplock, *Journal of Non-Crystalline Solids* **203**, 69-77 (1996).
98. M. Tabata, M. Hasegawa and e. al., *Journal of Nuclear Materials* **239**, 228-235 (1996).
99. D. L. Griscom, *Phys. Rev. B* **22** (1980).
100. S. Agnello, R. Boscaino, G. Buscarino, M. Cannas and F. M. Gelardi, *Phys. Rev. B* **66** (11) (2002).
101. R. A. Weeks and E. Sonder, *Paramagnetic Resonance II*. (New York, 1963).
102. H. Nishikawa, E. Watanabe, D. Ito and Y. Ohki, *Journal of Non-Crystalline Solids* **179** (1994).
103. R. Boscaino, M. Cannas, F. M. Gelardi and M. Leone, *nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **116** (1996).

104. H. Hosono, Y. Ikuta, T. Kinoshita, K. Kajihara and M. Hirano, Phys. Rev. Lett. **87** (17), 175501-175501 (2001).
105. Y. Kawaguchi and N. Kuzuu, Journal of Applied Physics **80** (10), 5633-5638 (1996).
106. F. L. Galeener, Solid State Communications **44** (7), 1037-1040 (1982).
107. A. Pasquarello and R. Car, Physical Review Letters **80** (23), 5145-5147 (1998).
108. F. K. Kneubuhl, Journal of Chemical Physics **33** (4), 1074-1078 (1960).
109. T. Uchino, M. Takahashi and T. Yoko, Physical Review Letters **86** (24), 5522-5525 (2001).
110. D. L. Griscom and E. J. Friebele, Physical Review B **34** (11), 7524-7533 (1986).
111. R. Tohmon, Y. Shimogaichi, Y. Tsuta, S. Munekuni, Y. Ohki, Y. Hama and K. Nagasawa, Physical Review B **41** (10), 7258-7260 (1990).
112. L. Zhang and R. G. Leisure, Journal of Applied Physics **80** (7), 3744-3749 (1996).
113. H. Nishikawa, E. Watanabe, D. Ito, Y. Sakurai, K. Nagasawa and Y. Ohki, Journal of Applied Physics **80** (6), 3513-3517 (1996).
114. J. K. Rudra, W. B. Fowler and F. J. Feigl, Physical Review Letters **55** (23), 2614-2617 (1985).
115. L. Skuja, H. Hosono and M. Hirano, in *Laser-Induced Damage in Optical Materials: 2000, Proceedings*, edited by G. J. Exarhos, A. H. Guenther, M. R. Kozlowski, K. L. Lewis and M. J. Soileau (2001), Vol. 4347, pp. 155-168.
116. H. Imai, K. Arai, J. Isoya, H. Hosono, Y. Abe and H. Imagawa, Physical Review B **48** (5), 3116-3123 (1993).
117. C. M. Smith, N. F. Borrelli and R. J. Araujo, Applied Optics **39** (31), 5778-5784 (2000).
118. T. E. Tsai and D. L. Griscom, Journal of Non-Crystalline Solids **91** (2), 170-179 (1987).
119. V. A. Radzig, V. N. Bagratashvili, S. I. Tsypina, P. V. Chernov and A. O. Rybaltovskii, Journal of Physical Chemistry **99** (17), 6640-6647 (1995).
120. V. A. Radtsig and A. A. Bobyshev, Physica Status Solidi B-Basic Research **133** (2), 621-627 (1986).
121. G. Pacchioni and R. Ferrario, Physical Review B **58** (10), 6090-6096 (1998).
122. D. L. Griscom, Journal of Non-Crystalline Solids **In Press** (2010).
123. D. L. Griscom, E. J. Friebele and S. P. Mukherjee, Crystal Lattice Defects and Amorphous Materials **17** (1-2), 157-163 (1987).
124. T. Suzuki, L. Skuja, K. Kajihara, M. Hirano, T. Kamiya and H. Hosono, Physical Review Letters **90** (18) (2003).
125. M. Cannas, L. Vaccaro and B. Boizot, Journal of Non-Crystalline Solids **352** (3), 203-208 (2006).
126. H. Hosono, K. Kajihara, T. Suzuki, Y. Ikuta, L. Skuja and M. Hirano, Solid State Communications **122** (3-4), 117-120 (2002).
127. M. Cannas and F. M. Gelardi, Physical Review B **69** (15) (2004).
128. L. Skuja, K. Kajihara, M. Hirano and H. Hosono, Physical Review B **84** (20) (2011).
129. V. A. Radtsig, Kinetics and Catalysis **40** (5), 693-715 (1999).
130. K. Kajihara, L. Skuja, M. Hirano and H. Hosono, Physical Review Letters **92** (1) (2004).
131. D. L. Griscom, Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi-Journal of the Ceramic Society of Japan **99** (10), 923-942 (1991).
132. L. Zhang, V. A. Mashkov and R. G. Leisure, Physical Review Letters **74** (9), 1605-1608 (1995).
133. K. Kajihara, L. Skuja, M. Hirano and H. Hosono, Phys. Stat. Sol. (c) **2** (1), 314-317 (2005).
134. H. Hosono and R. A. Weeks, Journal of Non-Crystalline Solids **116** (2-3), 289-292 (1990).
135. O. Peña-Rodriguez, D. Jimenez-Rey, J. Manzano-Santamaria, J. Olivares, A. Muñoz, A. Rivera and F. Agulló - López, applied Physics Express **5** (2012).
136. R. A. B. Devine, J. P. Duraud and E. Dooryhée, *Structure and Imperfections in Amorphous and Crystalline Silicon Dioxide*. (2000).

137. S. Agnello and L. Nuccio, Phys. Rev. B **73** (2006).
138. K. Kajihara, L. Skuja, M. Hirano and H. Hosono, Physical Review Letters **89** (13) (2002).
139. J. Godet and A. Pasquarello, Physical Review Letters **97** (15) (2006).
140. K. Kajihara, L. Skuja, M. Hirano and H. Hosono, Physical Review Letters **89** (18) (2002).
141. M. Shimbo, T. Nakajima, N. Tsuji, T. Kakuno and T. Obara, Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers **40** (10), 5962-5965 (2001).
142. P. W. Atkins and J. De Paula, *Atkins Physical Chemistry*. (UK, 2004).
143. R. H. Doremus, *Diffusion of Reactive Molecules in Solids and Melts*. (USA, 2002).
144. D. B. Avraham and S. Havlin, *Diffusion and Reactions in Fractals and Disordered Systems*. (UK, 2000).
145. F. Messina, *Role of hydrogen on the generation and decay of point defects in amorphous silica exposed to UV laser radiation*, Universita Degli Studi Di Palermo, 2007.
146. V. Lou, R. Sato and M. Tomozawa, Journal of Non-Crystalline Solids **315** (2003).
147. D. L. Griscom, Journal of Non-Crystalline Solids **68** (2-3), 301-325 (1984).
148. J. E. Shelby and S. C. Keeton, Journal of Applied Physics **45** (3), 1458-1460 (1974).
149. D. E. Swets, R. W. Lee and R. C. Frank, Journal of Chemical Physics **34** (1), 17-& (1961).
150. T. R. Waite, Physical Review **107** (2), 463-470 (1957).
151. F. Collins and G. Kimbal, **4**, 425 (1949).
152. K. Kajihara, T. Miura, H. Kamioka, A. Aiba, M. Uramoto, Y. Morimoto, M. Hirano, L. Skuja and H. Hosono, Journal of Non-Crystalline Solids **354** (2008).
153. L. Skuja and B. Güttler, Phys. Rev. Lett. **77** (10) (1996).
154. K. Awazu and H. Kawazoe, Journal of Applied Physics **68** (7), 3584-3591 (1990).
155. A. H. Edwards and W. B. Fowler, Physical Review B **26** (12), 6649-6660 (1982).
156. R. L. Pfeffer, *The Physics and Technology of Amorphous SiO₂*. (New York, 1988).
157. A. Oehler and M. Tomozawa, Journal of Non-Crystalline Solids **347** (1-3), 211-219 (2004).
158. K. Kajihara, M. Hirano, M. Uramoto, Y. Morimoto, L. Skuja and H. Hosono, Journal of Applied Physics **98** (1) (2005).

3. Técnicas experimentales y métodos de análisis.

En este capítulo, primeramente se dan a conocer las técnicas empleadas en este trabajo de tesis para detectar defectos en las muestras y sus concentraciones, así como, para obtener información sobre la estructura de alguno de ellos. Más adelante se exponen los tipos de sílices empleados y los tratamientos de irradiación y térmicos a los que fueron sometidos.

3.1 Resonancia paramagnética electrónica

El fenómeno de Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) se cita por primera vez en 1945. El descubrimiento de este fenómeno hay que atribuírselo Zavoiski [1], cuando con una muestra de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, una frecuencia de microondas de 133 MHz (banda S) y un campo magnético de 47,5 G observó una línea de absorción. Más tarde este experimento se consolidó como técnica espectroscópica y se ha ido desarrollando y aplicando en diversos campos de la ciencia, como la física, química, ciencia de materiales, biología, medicina, geocronología, datación arqueológica, entre otros muchos.

En materiales sólidos, la técnica de RPE permite obtener información muy detallada de los defectos puntuales. Sin embargo, estos defectos tienen que tener un momento magnético permanente, es decir, ser paramagnéticos para que se puedan detectar, como por ejemplo, un electrón desapareado en un orbital atómico. A pesar de esta limitación, la técnica RPE nos da una información adicional que otras técnicas no pueden proporcionar, así como, abordar otro tipo de problemas que se presentan en dichos materiales. Además, permite obtener señales con baja concentración de defectos paramagnéticos en el material. La principal desventaja que tiene con respecto a otras es que no se puede aplicar rutinariamente, sino que se necesita un estudio teórico previo del sistema a tratar para poder aplicarla. Aún así, los expertos demandan su uso cada vez más por ser una poderosa herramienta espectroscópica.

Su fundamento es el efecto Zeeman, que consiste en aplicar un campo magnético externo a un material determinado que desdobra los niveles de energía de los entes paramagnéticos. De esta manera, en presencia de radiación electromagnética se pueden producir transiciones entre ellos (figura 1a). Las frecuencias que se emplean están en el rango de las microondas ($\nu \approx 10^9 - 10^{11} \text{ Hz}$). Un espectrómetro de RPE estándar registra espectros de absorción a una frecuencia ν fija (unos 10 GHz para la banda X) en función del campo magnético B aplicado. Normalmente, se usa una modulación de pequeña amplitud superpuesta sobre el campo B y una detección de fase, que permite obtener la derivada primera del espectro de absorción (Figura 3.1b). Como se verá a continuación, este espectro,

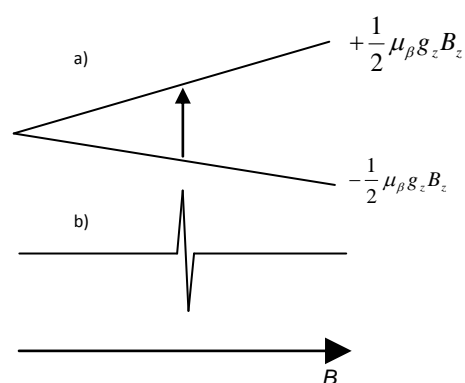


Figura 3.1. Niveles de energía de una partícula de espín $\frac{1}{2}$ en un campo magnético (a) y línea de absorción en derivada primera de un espectro de RPE (b).

en general, presentará líneas en distintas posiciones del campo magnético. Tales transiciones pueden entenderse empleando el formalismo del Hamiltoniano de espín y sus parámetros, los cuales describen la interacción del espín con el campo magnético B y su entorno.

3.1.1 Interacción Zeeman

Los defectos paramagnéticos que vamos a tratar en este trabajo consisten en un electrón desapareado en un orbital del silicio o del oxígeno. Para estos sistemas el número cuántico de momento angular total J del estado fundamental donde se lleva a cabo el experimento de Resonancia Paramagnética Electrónica es $J = 1/2$.

Habitualmente, en espectroscopía RPE suele utilizarse el espín efectivo S en lugar de J . El momento magnético asociado a un sistema con momento angular de espín, puede expresarse como:

$$\hat{\mu}_S = -g_e \mu_B \hat{S} \quad (3.1)$$

siendo \hat{S} el operador vectorial de momento angular de espín electrónico, μ_B el magnetón de Bohr y g_e el factor de desdoblamiento del electrón libre, cuyo su valor adimensional es 2,0023. En presencia de un campo magnético \vec{B} , se produce una interacción entre dicho campo y el momento magnético $\hat{\mu}_S$. Esta interacción se conoce como interacción Zeeman y se describe mediante el Hamiltoniano siguiente [2, 3]:

$$\hat{\mathcal{H}} = -\hat{\mu}_S \cdot \vec{B} \quad (3.2)$$

Si se elige un sistema de coordenadas y el campo magnético se aplica en la dirección del eje z , la expresión anterior queda como:

$$\hat{\mathcal{H}} = g_e \mu_B B_z \hat{S}_z \quad (3.3)$$

Como los sistemas paramagnéticos en los que estamos interesados presentan espín electrónico $S = 1/2$, los niveles de energía del sistema serán las proyecciones del momento magnético $\vec{\mu}_S$ sobre z , que vienen dadas por los posibles valores que toma $m_s = \pm 1/2\hbar$ (Figura 3.1a). Por tanto, si se aplica un campo electromagnético oscilante perpendicular a \vec{B} y de frecuencia ν , se producen transiciones entre ambos niveles siempre que se satisfaga la siguiente expresión:

$$h\nu = g_e \mu_B B_z \quad (3.4)$$

La expresión (3.4) es lo que se conoce como *condición de resonancia* y es la que da origen a la *espectroscopía de resonancia paramagnética*. No obstante, normalmente no encontramos al

electrón libre, sino formando parte de un átomo ó ión paramagnético, que a su vez forma parte de una red cristalina. De este modo, la condición de resonancia no dependerá del valor g_e del electrón libre, sino de un valor g diferente que nos proporcionará información sobre el ente paramagnético y su entorno. Ahora, el valor g difiere del valor del electrón libre (2,00232) debido al acoplamiento espín-órbita, que hace que su momento magnético no se deba exclusivamente a su momento angular de espín. Por tanto, para un ión paramagnético en una red cristalina, es más correcto escribir la condición de resonancia como:

$$h\nu = g\mu_B B_Z \quad (3.5)$$

La diferencia entre g y g_e es muy pequeña para radicales libres pero puede ser mayor en el caso de iones de metales de transición. En los sistemas paramagnéticos de este trabajo, los valores de g son cercanos a los del electrón libre.

Cuando el defecto paramagnético forma parte de una red cristalina, el valor g también presenta anisotropía según esté orientado el defecto con respecto al campo magnético. La expresión más general que representa la interacción Zeeman en un campo magnético \vec{B} y el momento angular total de espín electrónico \hat{S} es:

$$\mathcal{H}_{Zeeman} = \mu_B \hat{S} \cdot \hat{g} \cdot \vec{B} \quad (3.6)$$

donde \hat{g} es una matriz 3×3 (o tensor de orden 2), indicando que la interacción Zeeman es anisotrópica. En un determinado sistema x,y,z de referencia, la matriz \hat{g} tendrá la forma general:

$$\hat{g} = \begin{bmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{bmatrix} \quad (3.7)$$

y por tanto, el Hamiltoniano con respecto a esa orientación se podrá escribir como:

$$H_{Zeeman} = \mu_B [S_x \quad S_y \quad S_z] \cdot \hat{g} \cdot \begin{bmatrix} \cos\theta_x \\ \cos\theta_y \\ \cos\theta_z \end{bmatrix} B \quad (3.8)$$

donde la dirección del campo magnético con respecto al sistema x, y, z se especifica por medio de los cosenos directores $\cos\theta_x, \cos\theta_y, \cos\theta_z$. Experimentalmente, mediante una variación angular en los experimentos de RPE se pueden determinar los elementos de matriz \mathbf{g} con respecto al sistema de ejes x,y,z . Una vez que se determinan, la matriz \mathbf{g} se puede diagonalizar para obtener sus valores principales g_1, g_2, g_3 , así como el sistema de ejes principales del defecto, que se denotan como (1,2,3):

$$\hat{g}_{diag} = \begin{bmatrix} g_1 & 0 & 0 \\ 0 & g_2 & 0 \\ 0 & 0 & g_3 \end{bmatrix} \quad (3.9)$$

Normalmente estos ejes principales se toman como sistema de referencia, cuando se quiere realizar el cálculo de un espectro teórico para sustancias como cristales pulverizados (polvo de cristal), sólido amorfo y líquidos congelados. A continuación, se valorará un cálculo del espectro de un cristal en polvo.

3.1.2 Espectros de cristal pulverizado

Como primera aproximación para entender el espectro de un vidrio como el a-SiO₂ (sólido amorfo), vamos a considerar el espectro de un cristal pulverizado, donde los defectos paramagnéticos se encuentran en cada uno de los cristalitos que componen este sistema. De esta manera, cada defecto queda orientado en cualquier dirección con respecto al campo magnético aplicado. Asumiendo defectos anisótropos, cada sistema de ejes principales ($j = 1,2,3$) está orientado de forma diferente con respecto al campo magnético. Por tanto, para cada orientación se producirá una transición o una línea en el espectro a un valor de campo concreto. La superposición de todas las líneas para todas las orientaciones, da como resultado una línea asimétrica ancha que se denomina *espectro de cristal pulverizado* o *espectro en polvo*. Haciendo referencia al sistema de ejes del defecto ($j = 1,2,3$), la condición de resonancia (3.5) se puede escribir como:

$$h\nu = g(\theta, \varphi)\mu_B B \quad (3.10)$$

siendo

$$g(\theta, \varphi) = (g_1^2 \sin^2 \theta \cos^2 \varphi + g_2^2 \sin^2 \theta \sin^2 \varphi + g_3^2 \cos^2 \theta)^{1/2} \quad (\text{ortorrómbico}) \quad (3.11a)$$

$$g(\theta, \varphi) = (g_{\perp}^2 \sin^2 \theta + g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta)^{1/2} \quad (\text{axial}) \quad (3.11b)$$

donde θ y φ son las coordenadas esféricas en el sistema de referencia dado; cuando el defecto presenta simetría ortorrómbica, se tiene que $g_1 \neq g_2 \neq g_3$; y cuando la simetría es axial $g_{\perp} = g_1 = g_2$, $g_{\parallel} = g_3$. Con las expresiones (3.10) y (3.11) se puede obtener mediante métodos numéricos [4] el espectro de una muestra en polvo. En este trabajo de tesis se ha empleado un programa de simulación por ordenador que calcula dónde se produce la línea de resonancia para varias orientaciones del campo magnético con respecto al sistema de ejes principales del tensor g , para finalmente sumarlas y obtener el espectro en polvo. En la Figura 3.2, se ha simulado un espectro en polvo en el caso de un defecto con simetría ortorrómbica (g_1, g_2, g_3 distintos).

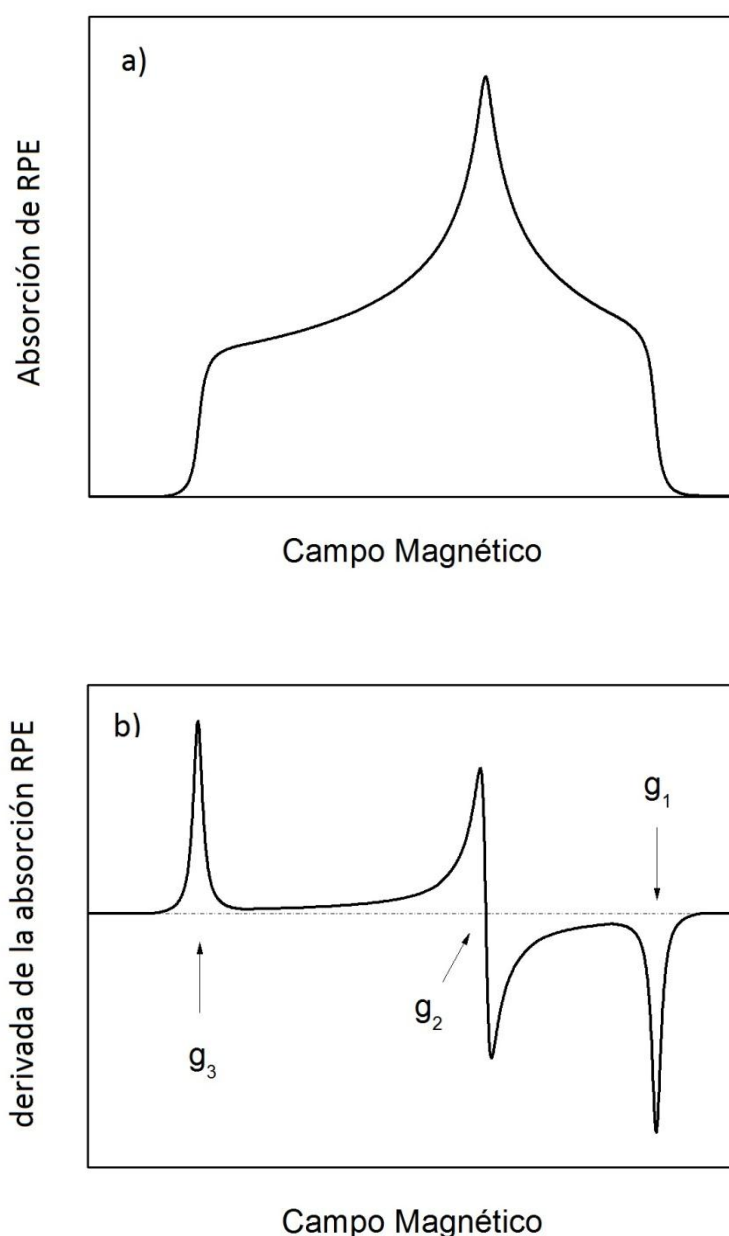


Figura 3.2. Espectro de un cristal pulverizado reproducido a partir de la simulación: (a) Espectro de absorción y (b) derivada primera del espectro de absorción y valores del tensor g para un defecto de simetría ortorrómbica.

Aunque un espectro en polvo no proporciona información sobre la orientación de los ejes principales con respecto a los ejes cristalográficos, sí es útil para determinar constantes o parámetros del Hamiltoniano, como por ejemplo, los valores principales de la matriz \hat{g} o los de la matriz \hat{A} , que tiene que ver con la interacción hiperfina por efecto de un núcleo cercano con espín distinto de cero ($I \neq 0$) (apartado 3.1.4).

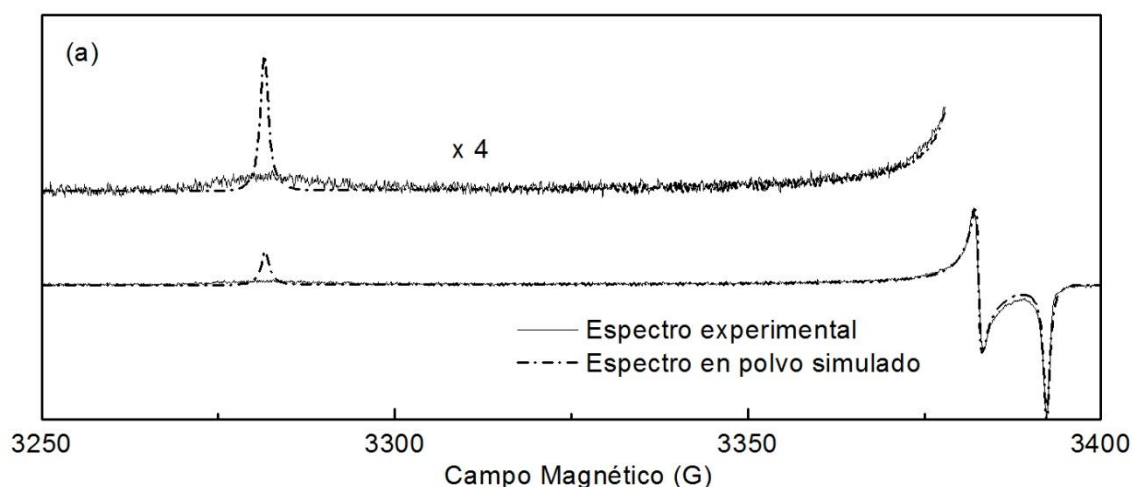
Del espectro de la Figura 3.2a, se pueden extraer directamente los valores g_1 , g_2 , g_3 que corresponderían con el valor del mínimo a campo alto, el corte con el eje de abscisas a campo

medio, y el valor del máximo a campo bajo del espectro en primera derivada, respectivamente. Este resultado es útil para extraer a priori los valores principales de la matriz en cualquier espectro RPE obtenido de un cristal pulverizado, sin tener que simularlo previamente.

3.1.3 Espectro en vidrio

El vidrio presenta espectros distintos a los de un cristal pulverizado. En el caso de un cristal en polvo, la orientación cristalográfica de cada defecto en cada uno de los cristalitas es la misma y por tanto, un defecto siempre tiene el mismo entorno. Esto no ocurre así en el caso del vidrio, en el que este entorno es variable en cada sitio de la red, debido a que existen variaciones en los ángulos y en las longitudes de los enlaces, como vimos en el apartado 2.1. Debido a esto, los parámetros del Hamiltoniano del defecto presentarán cambios a lo largo del material, lo que producirá un ensanchamiento en las líneas de absorción de los espectros.

De esta manera, los valores principales de la matriz g varían para cada defecto en cada sitio de la red, siguiendo una distribución estadística de valores [4, 5]. Por tanto, un espectro en vidrio vendrá dado por la contribución de varios espectros en polvo, cada uno calculado a partir de un determinado conjunto de parámetros del hamiltoniano, que son obtenidos a partir de una distribución estadística dada. Sin esta distribución estadística de valores, no es posible reproducir los espectros que presenta un vidrio. A modo de ejemplo, en la Figura 3.3 se ha representado un espectro RPE que presenta el tipo de defecto POR en sílice, junto con la simulación empleando o no una distribución en el valor principal del defecto g_3 . Como se puede observar, la parte correspondiente a campo bajo no se puede reproducir mediante un espectro en polvo, puesto que se están obviando las variaciones en el entorno (Figura 3.3a). Por el contrario, la distribución en los valores g_3 hace que el espectro se ensanche en esa zona ajustándose adecuadamente al espectro experimental (Figura 3.3b). Por otro lado, la parte a campo alto se puede reproducir de manera fiable en los dos casos. Esto es debido a que las variaciones vítreas afectan poco a los valores principales g_1 y g_2 .



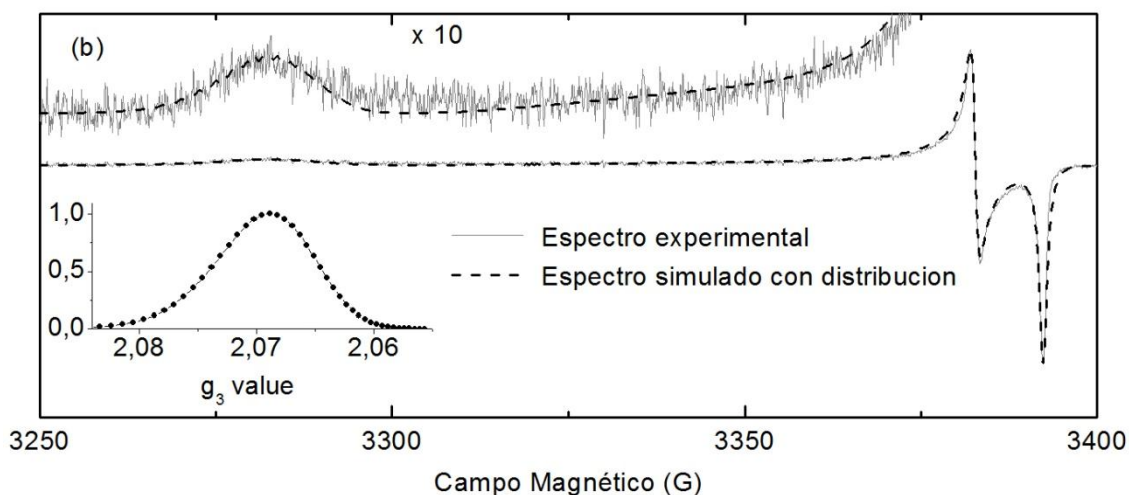


Figura 3.3. Espectro RPE del defecto POR experimental (línea continua); (a) Espectro en polvo simulado (línea a trazos), que sólo reproduce la parte a campo alto, y (b) espectro de un vidrio simulado (línea discontinua) empleando la distribución dada en la figura para el valor principal g_3 .

La simulación de estos defectos es muy útil para descomponer espectros en los que existen varios defectos a la vez [4-11]. De esta manera, se puede calcular la contribución de cada uno a la línea ancha, y por tanto, la concentración de cada uno de ellos. En este trabajo de tesis se han simulado los espectros RPE pertenecientes a los defectos NBOHC y POR, puesto que sus líneas solapan dificultando la estimación de la concentración por separado. No obstante, para llevar a cabo dicha simulación, es necesario hacer un estudio previo de los modelos estructurales aceptados en la literatura para estos dos defectos. Dichos modelos permiten obtener teóricamente los valores principales de la matriz \hat{g} del defecto en función de parámetros espectroscópicos como la constante de acoplamiento λ y los valores de energía de separación entre los niveles debido al campo cristalino. Como se trata de un vidrio, algunos de estos parámetros varían siguiendo una distribución estadística, lo que se traduce en distribuciones de los valores principales de la matriz \hat{g} . A partir de estas distribuciones se simulan los espectros. En el apartado 3.1.7 se exponen los modelos estructurales de estos dos defectos.

3.1.4 Interacción hiperfina

A menudo los espectros de RPE presentan una estructura adicional (desdoblamiento), conocida como estructura hiperfina, que puede aportar información para identificar al defecto. Esta estructura se debe a la interacción hiperfina entre el momento magnético del electrón y el momento magnético nuclear del mismo ión o de algún núcleo próximo con número cuántico $I \neq 0$. La interacción hiperfina produce una separación de los niveles energéticos, que típicamente, se traduce en la aparición de $2I + 1$ líneas en el espectro de resonancia correspondientes a los posibles valores del número cuántico M_I . El Hamiltoniano efectivo de espín que describe el sistema de acuerdo con esta interacción, se obtiene añadiendo un término más a la expresión (3.6), quedando:

$$\mathcal{H} = \mu_B \hat{S} \cdot \hat{g} \cdot \vec{B} + \hat{S} \cdot \hat{A} \cdot \hat{I} \quad (3.12)$$

donde \hat{A} representa matriz de la interacción hiperfina. Esta matriz, a su vez, se puede descomponer en una parte isotropa A_{iso} y anisotropía A_{aniso} quedando:

$$\hat{A} = \begin{bmatrix} A_1 & 0 & 0 \\ 0 & A_2 & 0 \\ 0 & 0 & A_3 \end{bmatrix} = A_{iso} + \begin{bmatrix} T_1 & 0 & 0 \\ 0 & T_2 & 0 \\ 0 & 0 & T_3 \end{bmatrix} \quad (3.13)$$

La parte isotropa A_{iso} representa la interacción de contacto de Fermi que ocurre cuando existe una densidad electrónica finita en el núcleo. Esto tiene lugar cuando el electrón desapareado se encuentra en los orbitales de tipo s . La parte anisótropa A_{aniso} se debe a la interacción dipolar (apartado 3.1.5) entre los momentos del electrón y del núcleo. Como esta interacción depende de la orientación relativa de los dipolos, un electrón en el orbital s no contribuye. Por tanto, esta interacción ocurre para los electrones en los orbitales con $l > 0$ (p, d, f).

Aplicando teoría de perturbaciones a primer orden, se obtiene la condición de resonancia del sistema ($S = 1/2$), que se expresa como [3, 12]:

$$\hat{\mathcal{H}} = g\mu_B B_{res} + \hat{A} \vec{M}_I \quad (3.14)$$

donde \hat{A} representa la constante de acoplamiento hiperfina. En general, \hat{A} , como \hat{g} presenta una dependencia angular. Por tanto, en el caso de simetría ortorrómbica, se tiene que:

$$\hat{A}(\theta, \varphi) = g^{-1} (A_1^2 g_1^2 \sin^2 \theta \cos^2 \varphi + A_2^2 g_2^2 \sin^2 \theta \sin^2 \varphi + A_3^2 g_3^2 \cos^2 \theta)^{1/2} \quad (3.15)$$

La matriz \hat{A} también está sujeta a fluctuaciones en un vidrio y a veces es necesario utilizar una distribución estadística en sus valores [4, 5]. En este trabajo, al ser tan débiles las señales debido a este tipo de interacción, no se han simulado los espectros. Sin embargo, sí se ha tenido en cuenta para identificar algunas líneas que aparecen en los espectros, que son conocidas a priori de otros trabajos y que aparecen en muestras sometidas a radiación ionizante y de partículas [12-14].

3.1.5 Interacción dipolo-dipolo

La interacción interacción dipolar puede producirse entre los momentos magnéticos de dos núcleos, dos electrones o un electrón y un núcleo. El Hamiltoniano que describe este tipo de interacción entre un núcleo y un electrón se expresa como [15]:

$$\hat{H}_{d-d} = \frac{\mu_0 g_e \mu_B g_n \mu_n}{\pi} \left[\frac{3(\hat{S} \vec{r})(\vec{r} \hat{I})}{r^5} - \frac{(\hat{S} \hat{I})}{r^3} \right] \quad (3.16)$$

donde g_n es el factor de desdoblamiento nuclear, μ_n el magnetón nuclear, μ_0 la permeabilidad magnética del vacío, \vec{r} el vector que conecta el espín nuclear y el espín electrónico, y \hat{S} y \hat{I} los operadores de espín electrónico y nuclear, respectivamente. Análogamente se puede obtener la interacción entre dos electrones:

$$\hat{H}_{a-a} = \frac{\mu_0 g_a g_b \mu_B^2}{\pi} \left[\frac{3(\hat{S}_a \vec{r}_{ab})(\hat{S}_b \vec{r}_{ab})}{r_{ab}^5} - \frac{(\hat{S}_a \hat{S}_b)}{r_{ab}^3} \right] \quad (3.17)$$

A partir de la expresión (3.17) se puede obtener el desplazamiento en frecuencia que experimenta la línea de absorción asociada a un espín, por efecto de otro espín cercano; empleando la condición de resonancia ((3.10), se puede expresar dicha variación en campo magnético. Por tanto, en un sistema en el que se tienen muchos espines interactuando entre sí, cada espín se verá afectado por la interacción de los vecinos, que crean un campo magnético adicional. Esto produce cambios en las frecuencias Zeeman de todo el sistema, es decir, cambios en los campos de resonancia de cada espín. El resultado en los espectros será una superposición de cada una de las líneas que difieren en campo, obteniendo una línea más ancha que la que tiene cada contribución o *paquete de espines* por separado. Este ensanchamiento tiene lugar en sistemas donde la concentración de espines es alta. En la Figura 3.4 se representa la superposición de varias líneas de absorción o paquetes de espín que se desplazan por efecto de la interacción dipolar y producen una línea más ancha.

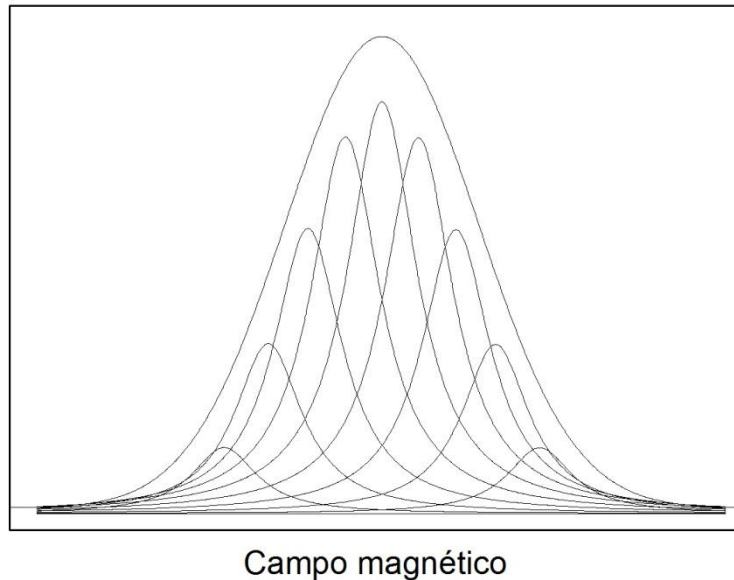


Figura 3.4. Desplazamiento de las líneas de absorción por efecto de la interacción dipolar. La suma de todas ellas es una línea más ancha con un perfil inhomogéneo.

Otro tipo de interacción entre espines que también modifica el ancho de línea es la *interacción de intercambio* [2, 3, 15], pero al contrario que la interacción dipolar, la interacción de canje

produce un estrechamiento en las líneas. Sin embargo, debido a que en sólidos esta interacción se aprecia cuando los espines están a una distancia $r < 2 \text{ nm}$ [15], no se va a tener en cuenta en este trabajo en el que $r \geq 4 \text{ nm}$.

3.1.6 Procesos de relajación y forma de línea

Cuando aplicamos un campo de microondas con una frecuencia dada por la condición de resonancia, los procesos que dan lugar a las transiciones entre los niveles de energía Zeeman de un átomo son absorciones, emisiones espontáneas o emisiones estimuladas [16, 17]. Como generalmente, el nivel inferior está menos poblado, el proceso neto de todas ellas en un momento determinado será el de absorción; pero si se absorben muchos fotones las poblaciones de los niveles inferior y superior se igualarán, con lo que la absorción neta será cero y no aparece ninguna señal de RPE.

Esta dificultad no aparece debido a los procesos de relajación del sistema que reducen la población del estado excitado. Estos procesos son de tipo no radiativo y devuelven al ión paramagnético a su estado de energía inferior, permitiendo que la absorción neta al aplicar un campo de microondas sea distinta de cero.

Un modelo que explica estos procesos de relajación y que describe el fenómeno de resonancia de una manera simple es el modelo clásico de Bloch [2, 3, 15]. Este modelo sólo es válido para sistemas de espín $S = 1/2$ y no tiene en cuenta el comportamiento cuántico de los espines. Sin embargo, introduce de forma simple el concepto de absorción y describe la forma de las señales de resonancia.

A partir de las leyes de la mecánica clásica, Bloch deduce unas ecuaciones que describen la dinámica de la magnetización total del sistema cuando se aplica al sistema un campo magnético oscilante. No obstante, necesita introducir unos términos temporales que expresan los procesos de relajación del sistema magnético. Estos términos son el tiempo de relajación longitudinal, T_1 , y el tiempo de relajación transversal, T_2 . Mediante la solución de dichas ecuaciones se llega a obtener una expresión para la potencia absorbida del sistema en función de la frecuencia ω del campo magnético oscilante aplicado [3]:

$$P_{abs}(\omega) = \chi_0 \frac{\omega \omega_L B_1^2 T_2}{1 + (\omega - \omega_L)^2 T_2^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} \quad (3.18)$$

donde χ_0 es la susceptibilidad magnética estática, ω_L la frecuencia Larmor, B_1 la amplitud del campo magnético aplicado y γ el factor giromagnético. La expresión (3.18) describe cómo es una línea de absorción en nuestro experimento de RPE en función de los tiempos de relajación T_1 (longitudinal) y T_2 (transversal). El término $\gamma^2 B_1^2 T_1 T_2$ de la expresión (3.18) es el que expresa el fenómeno de la saturación. Si éste es muy grande, el sistema no podrá descargar la energía del nivel superior, igualando las poblaciones de los niveles superior e inferior, produciendo de esta manera, una absorción neta nula, es decir, P_{abs} tenderá a cero. Sin

embargo, si el sistema no satura es que $\gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 \ll 1$, y P_{abs} evolucionará linealmente con la intensidad del campo aplicado B_1^2 . En este caso la línea de absorción es una curva lorentziana, y anchura viene dada por [3]:

$$\Delta\omega_{1/2} \approx T_2^{-1} \quad (3.19)$$

Como en un espectro de RPE expresamos la intensidad de la línea en función del campo magnético, a partir de la condición de resonancia (3.5) podemos expresar el tiempo transversal T_2 como:

$$T_2 = (|\gamma|\Delta H)^{-1} \quad (3.20)$$

A estos procesos de relajación longitudinal (T_1) y transversal (T_2) también se les denomina procesos de relajación *espín-red* y espín-espín, respectivamente. El primero se denomina así porque el espín cede energía al entorno y el segundo porque se la cede a otros iones paramagnéticos. Generalmente, $T_1 > T_2$.

En un sólido no conductor, como puede ser el caso de un aislante, el tiempo de relajación T_1 puede variar considerablemente. Esto ocurre porque el espín electrónico interacciona con la red a través de modulaciones en el campo eléctrico producidas por las vibraciones, que actúan sobre el movimiento orbital del electrón y que están relacionadas con la temperatura del sistema. De esta manera, a baja temperatura, el efecto de las modulaciones es pequeño y el tiempo de relajación T_1 es largo, mucho mayor que T_2 . A temperatura ambiente, sin embargo, el tiempo T_1 disminuye, pero esto no significa que T_1 sea más corto que T_2 , ya que las fluctuaciones térmicas de la red también afectan a T_2 haciendo disminuir su valor, dando lugar a un ensanchamiento de la línea (3.19). Lo que sí puede ocurrir es que T_1 y T_2 lleguen a ser comparables [2].

Atendiendo al perfil de línea, si los procesos que gobiernan la resonancia son procesos de relajación, como hemos visto antes, el perfil de línea será *lorentziano* (perfil natural de línea) y el ensanchamiento será de tipo *homogéneo*. Esto ocurre cuando el valor del campo magnético local que actúa sobre cada uno de los espines es el mismo, haciendo que todos tengan la misma frecuencia Larmor y contribuyan de la misma manera a la línea en la resonancia. Si este campo varía de un espín a otro de la red, cada uno tendrá una frecuencia Larmor diferente y por tanto, la resonancia de cada uno ocurrirá a distintas frecuencias. En este caso tendremos un ensanchamiento de línea de tipo *inhomogéneo* y el perfil de línea será una composición de muchos perfiles lorentzianos que en muchos casos se puede aproximar como un perfil *gaussiano* (Figura 3.4). Las variaciones del campo local de cada defecto que produce el ensanchamiento inhomogéneo pueden ser debidas a que haya una interacción hiperfina no resuelta, inhomogeneidades en el campo magnético, interacción dipolar (apartado 3.1.5) o porque haya variaciones en el campo cristalino, es decir, estructura fina no resuelta.

3.1.7 Espectros de los centros de oxígeno en vidrio

En el caso de tener un cristal pulverizado, cada cristalito puede tener un defecto paramagnético del mismo tipo con el mismo entorno y presentar una línea de resonancia con un perfil *homogéneo* o *inhomogéneo*, pero como cada uno de ellos va a estar orientado al azar con respecto al campo magnético, la frecuencia Larmor variará de uno a otro debido a la anisotropía que presenta el defecto en sí. Esto producirá un ensanchamiento en las líneas *inhomogéneo* también, pero en este caso el espectro no se va a poder aproximar a un perfil *gaussiano*, sino que será un espectro característico del cristal en polvo suma de todas las posibles contribuciones del espín según esté orientado con respecto al campo magnético como ya se vio en el apartado 3.1.2. Si además cada defecto, en cada cristalito, presenta un entorno ligeramente diferente, habrá que añadirles otro desorden más que producirá un ensanchamiento adicional de las líneas. Este es el caso del vidrio, cuyas variaciones de entorno se describen por medio de las distribuciones en los parámetros del Hamiltoniano (valores principales del tensor \hat{g}), como ya se vio en el apartado 3.1.3. A continuación, se discutirá esta situación para los defectos NBOHC y POR:

a) Análisis del centro NBOHC (wet OHC) en vidrios

El modelo del defecto NBOHC, que se acepta en la literatura y como ya se vio en el apartado 2.2, consiste en un electrón desapareado en el orbital p del oxígeno, que está unido a su vez a un átomo de silicio (Figura 2.2) [12, 18]. Aunque este modelo está bien caracterizado mediante experimentos de absorción óptica y fotoluminiscencia, los resultados mediante RPE no son claros por no existir una correlación entre la bandas de fotoluminiscencia y absorción de 1.9 eV y 4.8 eV, respectivamente, y la señal de NBOHC en RPE para muestras que tienen un alto contenido en O_2 y bajo en OH [19]. Incluso la señal de RPE no aparece en algunos experimentos [12, 20]. Sin embargo, en muestras con alto contenido de OH, este defecto muestra una señal de RPE de la que se puede extraer información. La razón por la que algunas veces aparezca o no señal está relacionado con el hecho de que exista un protón cerca del defecto o no, formando un grupo OH [5]. Este tipo de defecto con un protón al lado se dio a conocer primeramente con el nombre de “wet OHC” [18] y hay evidencias sobre su producción mediante la ruptura de dos grupos hidroxilo (expresión 2.8).

En la Figura 3.5a se ha representado el modelo estructural del NBOHC de tipo “wet OHC” propuesto por Griscom [5]. En este modelo, el electrón desapareado se encuentra en un orbital p cuya orientación es perpendicular al plano que forman el átomo de silicio cercano, el oxígeno y el protón. En principio, los niveles de energía de los orbitales p del oxígeno aparecen separados debido a que el campo cristalino rompe su degeneración. El esquema de niveles de estos orbitales aparece representado en la Figura 3.5b, donde el electrón desapareado se encuentra en el orbital p_{x1} .

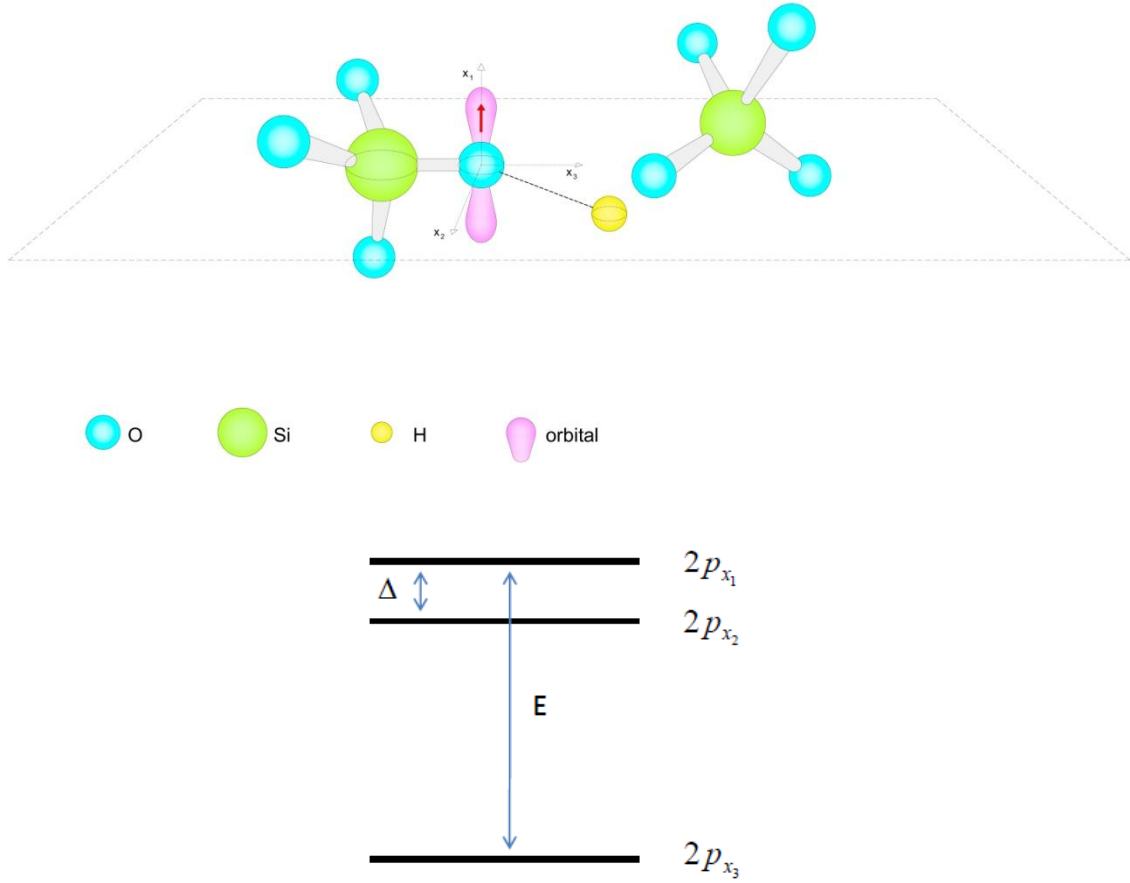


Figura 3.5. a) Modelo estructural del defecto NBOHC; b) esquema de niveles de energía del defecto NBOHC.

Hasta ahora no se ha tenido en cuenta la interacción espín-órbita. Considerando dicha interacción y aplicando teoría de perturbaciones a primer orden para nuestro sistema paramagnético donde $S = 1/2$, y donde el espín desapareado está confinado a los orbitales del átomo de oxígeno, se pueden obtener los valores principales de la matriz \hat{g} a partir de la expresión siguiente [5]:

$$g_j = g_e + 2\lambda \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | L_j | n \rangle \langle n | L_j | 0 \rangle}{E_0 - E_n} \quad (3.21)$$

siendo L_j los operadores de momento angular, λ la constante de acoplamiento espín-órbita, $|0\rangle$ y $|n\rangle$ las funciones de onda del estado fundamental y los n estados excitados, respectivamente, y E_0 y E_n las energías de dichos estados. La parte derecha de la expresión (3.21) para el modelo de defecto en cuestión puede ser calculada teniendo en cuenta que los elementos de matriz del operador L_j son cero exceptuando:

$$\langle x_1 | L_2 | x_3 \rangle = \langle x_2 | L_3 | x_1 \rangle = \langle x_3 | L_1 | x_2 \rangle = i \quad (3.22)$$

Como en el estado fundamental, el electrón desapareado del NBOHC descansa en un orbital de tipo p casi puro, se considera que $|0\rangle \approx p_{x1}$ ² [5]. También se considera que el estado excitado es de tipo p según el esquema, es decir, $|1\rangle \approx p_{x2}$. Bajo estas premisas y empleando (3.13) se obtienen los elementos de matriz siguientes [5]:

$$g_1 \approx g_e \quad (3.23)$$

$$g_2 \propto \Delta g_e + 2\lambda/E \quad (3.23b)$$

$$g_3 = g_e + 2\lambda/\Delta \quad (3.23c)$$

siendo Δ y E la separación entre los niveles de energía de los orbitales p_{x1} y los niveles p_{x2} y p_{x3} , respectivamente. El valor g_2 no queda determinado puesto que no se puede saber la contribución de los orbitales atómicos del silicio de Si al estado excitado $|2\rangle$, es decir, no se puede saber la composición del enlace Si-O. Por tanto, se estima que debe ser proporcional al valor obtenido cuando $|2\rangle = p_{x3}$ (expresión (3.23b)).

Normalmente, para reproducir las variaciones vítreas en la simulación de este defecto en $\alpha\text{-SiO}_2$ se emplea una distribución gaussiana con una anchura determinada para el valor Δ , que representa la separación de los niveles p_{x1} y p_{x2} . A partir de esta distribución y de la expresión (3.14) se obtiene una distribución asimétrica para el valor g_3 , lo que permite simular adecuadamente los espectros RPE [21]. La Figura 3.6 muestra el espectro experimental del defecto NBOHC tipo “OHC wet”, junto con el espectro simulado obtenido por Griscom [18]. En la parte inferior de la figura aparece representada la función asimétrica empleada para la simulación del espectro.

² El estado fundamental del defecto no es un orbital p puro, sino que tiene mezcla de estados del resto de orbitales del átomo de oxígeno y de los átomos ligandos. En concreto, existe una pequeña contribución del orbital s del oxígeno del 0,8%. Estos valores se pueden estimar a partir de los valores de la matriz \hat{A} hiperfina, cuando el núcleo tiene un momento magnético distinto de cero, es decir, $I \neq 0$.

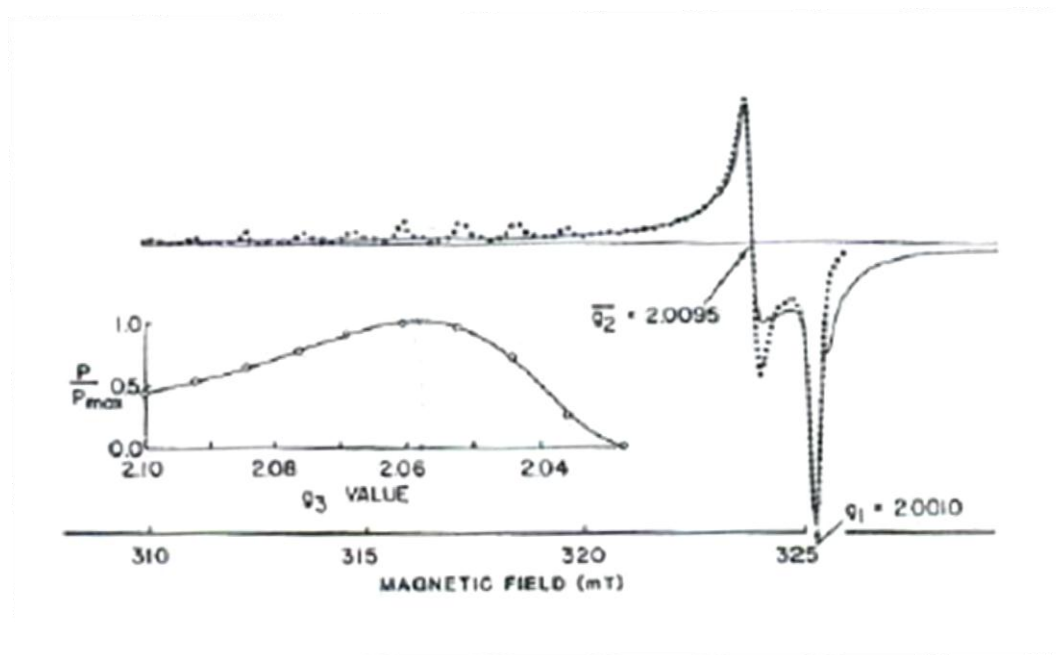


Figura 3.6. Espectro RPE perteneciente al defecto NBOHC tipo “wet OHC”. Figura de Griscom [18]

Cuando al lado del NBOHC (wet OHC) no hay un protón (OH) sino un ión alcalino, las líneas de los espectros se hacen más estrechas y los valores principales de la matriz \hat{g} se desplazan hacia el valor g_e del electrón libre. Este es el caso del defecto HC_1 , que se encuentra en silicatos alcalinos, cuya estructura es idéntica al NBOHC (wet OHC) pero que tiene al lado un ión del grupo de los alcalinos [5]. En este caso, el ión que está cerca crea un campo eléctrico mayor que el H que hace que los niveles de energía se desdoblén fuertemente. Esto se traduce en un aumento de las constantes Δ y E (expresiones(3.23), produciendo así un desplazamiento de los valores principales de la matriz \hat{g} hacia el valor g_e del electrón libre. Además, de las derivadas de las expresiones 3.14 se puede ver que cuando aumenta la separación entre niveles, las variaciones de entorno debido a la matriz vítrea van a producir menor variación en los valores principales de la matriz \hat{g} y por tanto, distribuciones más estrechas que se traducen en líneas más estrechas en el espectro RPE.

El caso contrario ocurre para los NBOHC que no son “wet OHC”, ya que, como no hay presencia de un protón al lado, no existe un campo eléctrico fuerte y los niveles energéticos de los orbitales p se juntan más acercándose al estado degenerado. Esto se traduce en una anisotropía menor del defecto y un ensanchamiento muy grande en las líneas que hacen indetectable el centro NBOHC mediante RPE. Este fenómeno se conoce en la literatura como “EPR silent” [20], y es el responsable de que en algunos experimentos no exista correlación entre la intensidad de las bandas de absorción o emisión y las bandas de RPE.

b) Análisis del centro POR en vidrio

El defecto POR consiste en un electrón desapareado en un orbital de la molécula de oxígeno, que a su vez está unida a un átomo de Si de la red. Esto quiere decir que el electrón no forma parte de un orbital p de un oxígeno como en el defecto NBOHC, sino que se encuentra

deslocalizado entre dos orbitales p paralelos entre sí de los dos oxígenos que forman enlace (Figura 3.7a). Bajo este esquema, el electrón descansa sobre un orbital $2p\pi$ antienlazante de la molécula, donde la degeneración del mismo se ha roto debido al entorno (Figura 3.7b).

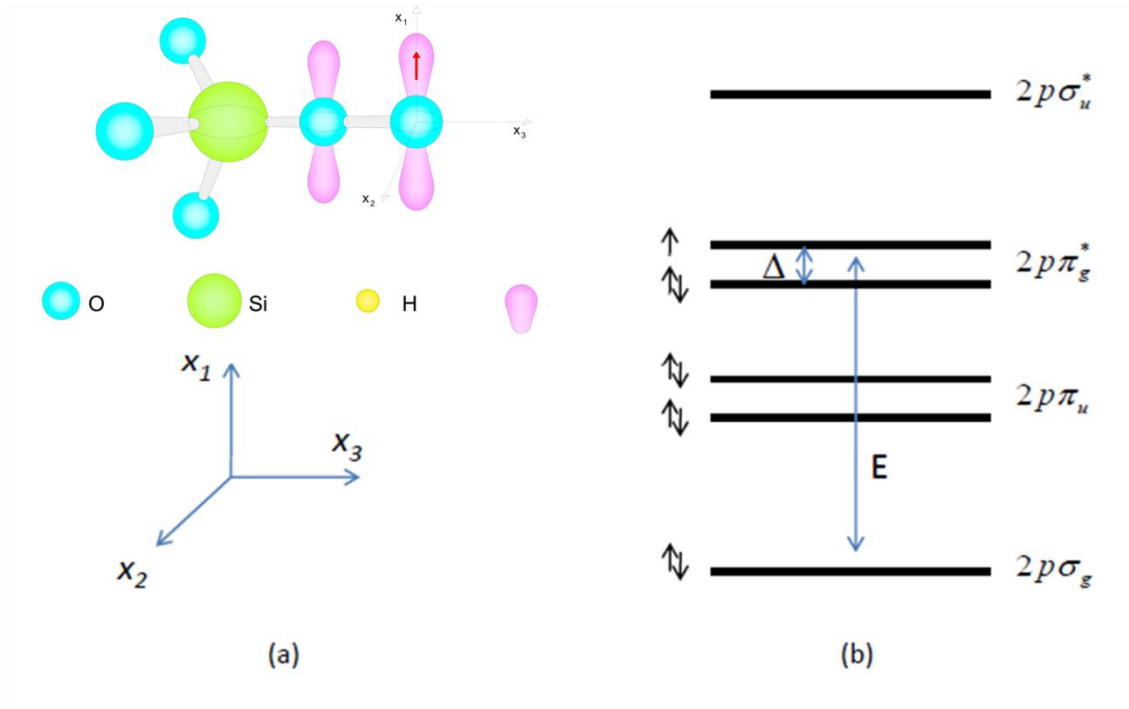


Figura 3.7. a) Modelo estructural del defecto POR; b) esquema de niveles de energía del defecto POR.

Este modelo estructural del defecto POR queda determinado y aceptado en la literatura gracias a los experimentos de Griscom con muestras enriquecidas con O^{17} y Si^{29} , en los que la interacción hiperfina aporta la información necesaria para aceptar el modelo estructural propuesto [7, 22].

Considerando el desdoblamiento de los niveles de energía debido al campo cristalino y la interacción espín-órbita, se puede llegar a las expresiones que permiten el cálculo de los valores principales de la matriz \hat{g} del defecto POR:

$$g_1 = g_e \left(\frac{\Delta^2}{\lambda^2 + \Delta^2} \right)^{1/2} + \frac{\lambda}{E} \left[\left(\frac{\Delta^2}{\lambda^2 + \Delta^2} \right)^{1/2} + \left(\frac{\lambda^2}{\lambda^2 + \Delta^2} \right)^{1/2} - 1 \right] \quad (3.24)$$

$$g_2 = g_e \left(\frac{\Delta^2}{\lambda^2 + \Delta^2} \right)^{1/2} + \frac{\lambda}{E} \left[\left(\frac{\Delta^2}{\lambda^2 + \Delta^2} \right)^{1/2} - \left(\frac{\lambda^2}{\lambda^2 + \Delta^2} \right)^{1/2} + 1 \right] \quad (3.24b)$$

$$g_3 = g_e + 2 \left(\frac{\lambda^2}{\lambda^2 + \Delta^2} \right)^{1/2} l \quad (3.24c)$$

donde λ es la constante de acoplamiento espín-órbita, l es el momento angular efectivo que puede ser algo diferente de la unidad debido al campo cristalino, y Δ es la energía de separación entre los orbitales $2p\pi$ antienlazantes. Estas expresiones se conocen como expresiones de Kanzig & Cohen [23], y son el resultado de considerar un ión O^{2-} dentro de una matriz cristalina de un haluro alcalino. Como el defecto POR es una situación similar, dichas expresiones se extienden al cálculo del mismo ión en sílice.

En el primer experimento donde se detectó el defecto POR, los valores de la matriz \hat{g} (Tabla 2.2) se obtuvieron a partir de la simulación del espectro RPE empleando una distribución para el valor g_3 y valores fijos para g_1 y g_2 [18]. Más tarde, se introdujo el modelo teórico con las expresiones de Kanzig & Cohen ((3.24a), (3.24b) y (3.24c), proporcionando información adicional, puesto a partir de la simulación se pueden estimar los valores λ y Δ del defecto³.

De manera similar al NBOHC, para reproducir las variaciones vítreas en la simulación de este defecto en $\alpha\text{-SiO}_2$ se emplea una distribución gaussiana con una anchura determinada para el valor Δ , que en este caso representa la separación del nivel antienlazante $2p\pi$. A partir de esta distribución y de las expresiones (3.24a), (3.24b) y (3.24c) se obtienen distribuciones asimétricas para los valores de la matriz \hat{g} , lo que permite simular adecuadamente los espectros RPE [21]. La Figura 3.8 muestra un ejemplo de un espectro RPE experimental y simulado pertenecientes al POR en un tipo de vidrio denominado CSG irradiado con rayos gamma. El recuadro interior muestra las distribuciones empleadas en la simulación calculadas a partir de las expresiones de Kanzig & Cohen y de una distribución gaussiana dada del valor Δ .

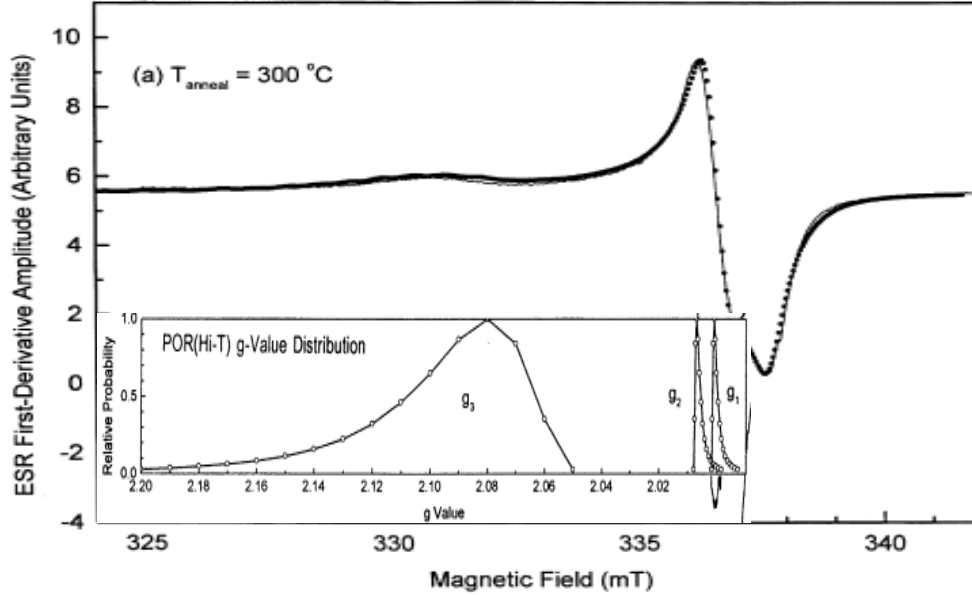


Figura 3.8. Espectro RPE experimental y simulado del defecto POR en un vidrio CSG irradiado con rayos gamma. El espectro simulado se obtuvo a partir de la distribución dada en la figura para los valores de la matriz \hat{g} calculados a partir de las expresiones de expresiones de Kanzig & Cohen [21, 23].

³ El valor de la energía E se toma siempre como 5.08 eV para este tipo de defecto. Este resultado es el obtenido para el ión O^{2-} en una matriz de NaCl.

3.2 Espectroscopía de absorción

En este trabajo se han contrastado en algunos casos los datos de RPE con AO (Absorción Óptica) con el fin de comprender los procesos de irradiación γ . Por tanto, es conveniente introducir algunos aspectos básicos sobre este tipo de técnica.

a) Absorción óptica (AO)

La presencia de un defecto en la red introduce niveles de energía propios que no pertenecen ni a la banda de conducción ni a la de valencia. Estos niveles se encuentran frecuentemente dentro de la banda prohibida y por tanto, mediante radiación electromagnética, se podrán producir transiciones con energía menor que la energía de dicha banda. Estas transiciones dan lugar a bandas de absorción que, en principio, deberían tener forma Lorentziana. Sin embargo, debido a las inhomogeneidades de la estructura local, especialmente en el caso de SiO_2 que es un material amorfo, las bandas se aproximan a una estructura Gaussiana.

El efecto de la Absorción Óptica se produce cuando la intensidad de luz que atraviesa un material se ve atenuada. Si se desprecian los efectos de reflexión y dispersión, la intensidad de luz I que queda al atravesar la muestra se puede relacionar con la intensidad de luz I_0 incidente mediante la ley de Bouguer-Lambert-Beer [12, 16]:

$$I(E) = I_0(E)e^{-\alpha(E)d} \quad (3.25)$$

donde $\alpha(E)$ es el *coeficiente de absorción* dependiente de la energía E del fotón incidente y d el grosor de muestra que atraviesa la luz. El coeficiente de absorción representa la inversa de la longitud para la cual la luz se atenúa en un factor $1/e$ y se mide normalmente en cm^{-1} . Los espectrómetros, generalmente, miden otras magnitudes como la *densidad óptica* o la *absorbancia* $A(E) = \text{Log}_{10}\{I_0/I\}$. La relación de esta última con el coeficiente de absorción es:

$$\alpha(E) = 2.303 A(E)/d \quad (3.26)$$

Si el coeficiente de absorción α y la concentración de especies N (cm^{-3}) que absorben son conocidas, se puede obtener la *sección eficaz de absorción* mediante:

$$\sigma(E) = \alpha(E)/N \quad (3.27)$$

donde σ tiene unidades de cm^2 .

En química, se suele usar el *coeficiente de absorción molar* o *coeficiente de extinción* ε en lugar de la sección eficaz de absorción. Sus unidades están expresadas en $L \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$ y es proporcional a la sección eficaz de absorción:

$$\varepsilon(E) = \sigma(E)N_a/2303 \quad (3.28)$$

donde N_a es el número de Avogadro.

La ventaja de la AO es que mediante ella se puede estimar la concentración de una especie midiendo su coeficiente de absorción α . Sin embargo, es necesario conocer el *factor de oscilador* de la transición electrónica f_{if} , cuyo valor es adimensional. Considerando la transición dipolar eléctrica entre los estados inicial $|i\rangle$ y final $|f\rangle$ a una frecuencia ω_{if} dada, el factor de oscilador se expresa como [12, 16]:

$$f_{if} = \frac{2m_e \omega_{if}}{3\hbar e^2} \frac{1}{g_i} |\langle f|D|i\rangle|^2 \quad (3.29)$$

donde g_i es la degeneración del estado inicial, D es el operador momento dipolar y m_e , \hbar , e son la masa del electrón, la constante de Planck y la carga del electrón, respectivamente.

El factor de oscilador es un parámetro relacionado con las reglas de selección de la transición electrónica mediante D , y puede dar información de los orbitales electrónicos involucrados. En particular, la influencia de las propiedades de simetría o de la multiplicidad de espín de los estados involucrados en la transición establece el valor de D , y por tanto si una transición dada es posible o no. Por ejemplo, $f \approx 1$ significa que la transición es fuertemente permitida, mientras que si $f \ll 1$ significa que es prohibida.

Existe una relación cuantitativa entre el parámetro f y el factor experimental $\alpha(E)$ dada por la *ecuación de Smakula* [12]:

$$Nf \approx n \left(\frac{E_0}{E_{ef}} \right)^2 \alpha_{max} \Gamma \Delta \times 9,119 \cdot 10^{15} \text{ (cm}^2/\text{eV)} \quad (3.30)$$

donde n es el índice de refracción, E_0 es la intensidad del campo eléctrico de la luz incidente, E_{ef} es la intensidad de campo efectivo que se produce en el material debido a la polarización del medio, α_{max} y Δ son la amplitud y la anchura de la banda de absorción, respectivamente, y Γ un coeficiente numérico que depende de la forma de la banda. Para un perfil Gaussiano $\Gamma \approx 1.0645$, mientras que para un Lorentziano $\Gamma \approx 1.571$.

Con respecto a la corrección de campo efectivo $(E_0/E_{ef})^2$ de la expresión (3.30), algunos autores usan el modelo de *Onsager*, donde se tiene en cuenta sólo la polarización del medio que produce la luz, mientras que otros prefieren el modelo *Lorentz-Lorentz* [24], donde también se tiene en cuenta la polarización que induce el defecto. Experimentos llevados a cabo con detalle muestran que el valor de E_{ef} obtenido con el primer modelo es más exacto [25], donde el valor $n(E_0/E_{ef})^2$ es cercano a la unidad. El segundo modelo, que sobreestima E_{ef} introduce una variación de $\approx 30\%$ menos en la estimación del factor de oscilador f o en la concentración N de la ecuación de *Smakula* (3.30).

b) Absorción óptica en el infrarrojo

Debido a la aproximación de Born-Oppenheimer o aproximación adiabática [12, 16] se puede considerar la energía de una molécula como el resultado de la suma de dos contribuciones por separado asociadas a sus movimientos vibracionales y al movimiento de los electrones. Esto es posible debido a las grandes diferencias entre las escalas de tiempo características de cada movimiento. Por tanto, dependiendo de la energía del fotón incidente, se van a producir transiciones entre estados electrónicos o vibracionales de la molécula. En lo que concierne a este apartado, las transiciones que se observan en el infrarrojo están relacionadas con los modos vibracionales del sistema donde los rangos de energía del fotón se encuentran generalmente entre $30\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, mientras que en las transiciones electrónicas los rangos se encuentran entre $3000\text{-}50000\text{ cm}^{-1}$ [16].

Consideremos una molécula diatómica. Por simplicidad, se puede describir el movimiento de los núcleos reduciendo el sistema a una partícula simple cuya masa es la masa reducida y cuya coordenada configuracional Q representa la distancia interatómica. Mediante el uso de la mecánica cuántica se puede calcular la energía potencial del sistema que depende de esa distancia. La Figura 3.9 representa la curva de potencial interatómico donde las líneas horizontales representan los estados vibracionales de la molécula. Para separaciones próximas a la distancia de equilibrio, la curva puede aproximarse a una parábola (línea discontinua) y en este caso el sistema se aproxima a un oscilador armónico. En los sistemas más complejos como moléculas poliatómicas o en sólidos, la situación es más complicada, ya que cada núcleo posee su propia vibración. Además, una molécula constituida por N átomos presenta $3N-6$ grados de libertad vibracionales. A menudo y por simplicidad se toma el modo vibracional más energético y la situación aproximada se hace similar al caso diatómico, obteniendo así una curva potencial como la de la Figura 3.9.

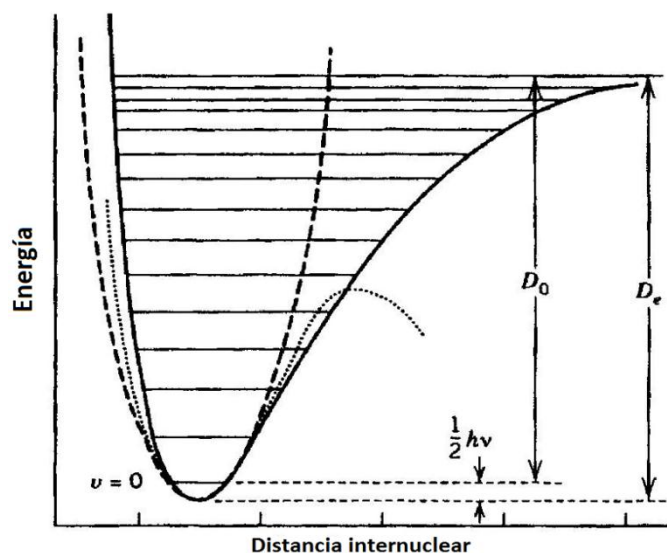


Figura 3.9. Curva de energía potencial de una molécula diatómica. Adaptada de la referencia [26].

Por tanto, el espectro de absorción en el infrarrojo se debe a la absorción de fotones de baja energía, que producen una transiciones entre los niveles vibracionales del estado fundamental electrónico de la molécula.

En este trabajo de tesis, esta región es de interés sobre todo por las bandas de absorción pertenecientes a los modos vibracionales que presentan los grupos SiOH y SiH. Debido a la creación y destrucción de estos grupos por efecto de la irradiación, estas bandas varían en intensidad y nos dan información sobre algunos de los procesos que ocurren en el material. Con respecto a los grupos SiOH, su banda característica está centrada en 3670 cm^{-1} , correspondiente al modo de estiramiento fundamental del grupo O-H. Esta banda está compuesta por una suma de al menos cuatro bandas a distintas frecuencias que representan distintas configuraciones del grupo OH en la muestra [27-29], y al contrario que la banda SiH, no solapa con ningún modo vibracional intrínseco de la red. La Figura 3.10 muestra un espectro del infrarrojo típico de a-SiO₂, donde aparece el modo fundamental del grupo OH, señalado con línea discontinua (banda 3670 cm^{-1}).

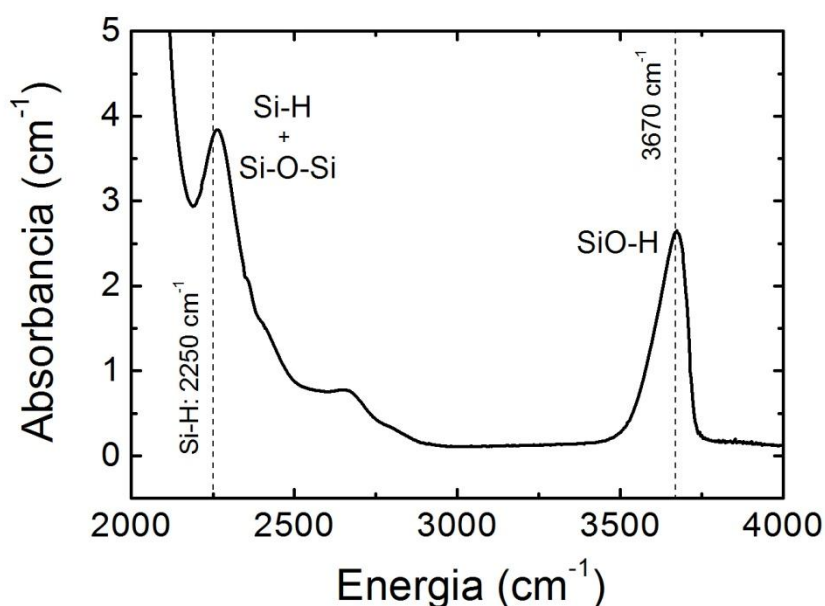


Figura 3.10. Espectro típico de infrarrojo perteneciente a una muestra a-SiO₂

Con respecto al grupo SiH, su banda característica está centrada en 2250 cm^{-1} [30]. Este modo vibracional corresponde al *modo de estiramiento fundamental* (*Fundamental Stretching Mode*) del enlace Si-H, y solapa con el modo vibracional de la red característico del grupo Si-O-Si (Figura 3.10). Este solape es un inconveniente para detectar la concentración total de estos grupos en el material. No obstante, es posible estimar las variaciones que se producen en dicha banda como consecuencia de dopar a la muestra con H₂ o al irradiar. En la Figura 3.11 aparece claramente este modo vibracional aislado en dos muestras con alto y bajo contenido en Cl, irradiadas con láser F₂ [30].

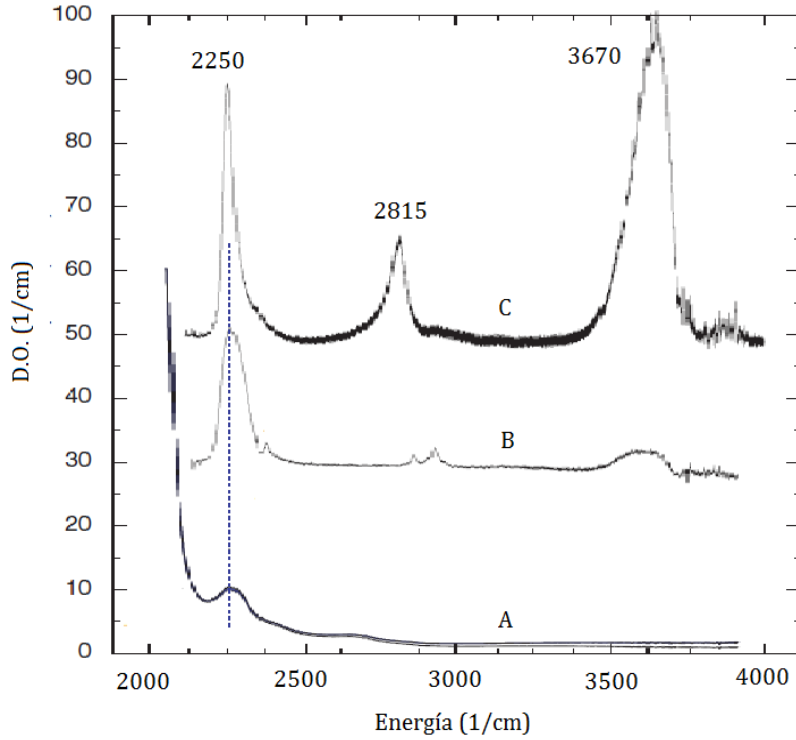


Figura 3.11. Espectros de infrarrojo sin irradiar para dos muestras de a-SiO₂ con bajo y alto contenido en Cloro (A). Espectros diferencia (espectro irradiado menos espectro sin irradiar) de a-SiO₂ con bajo contenido en Cl (B) y alto contenido en Cl (C), después de irradiar con láser F₂ [30].

A partir del valor de la sección eficaz de absorción del grupo SiH ($\sigma_{SiH} = 1.72 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$) [31], y de combinar las expresiones (3.26 y (3.27 se puede calcular la concentración de estas especies:

$$N(\text{cm}^{-3}) = \frac{2.303}{\sigma_{SiH}} \left(\frac{A_{max}}{d} \right) \quad (3.31)$$

donde A_{max} representa la altura de la banda centrada en 2250 cm^{-1} en los espectros de absorción. A menudo, también se calcula la concentración a partir de su coeficiente de extinción ($\epsilon_{SiH} = 45 \text{ L/mol cm}$) en cuyo caso habría que utilizar (3.28).

La concentración total de grupos OH se suele calcular a partir de su coeficiente de extinción ($\epsilon_{OH} = 77.5 \text{ L/mol cm}$) [32], y se suele expresar en *ppm* (partes por millón en peso) a partir de una modificación de la ecuación de Bouguer-Lambert-Beer (3.25):

$$N(\text{ppm}) = 10^6 \frac{W \times A_{max}}{\epsilon_{OH} \times d \times \rho} \quad (3.32)$$

donde W es el peso molecular de la especie OH, A_{max} la altura de la banda centrada en 3670 cm^{-1} de los espectros de Absorbancia y ρ la densidad de la muestra.

Aunque muchos experimentos y estudios teóricos por simulación computacional han analizado la banda del grupo SiOH, la identificación de las distintas configuraciones, cuyos modos vibracionales solapan, sigue en debate hoy en día [28]. En un estudio reciente realizado por Navarra y col. [28], se observa el comportamiento de esta banda a diferentes temperaturas. En su trabajo descompone esa banda en seis subbandas asignadas a configuraciones basadas en otros trabajos. La Tabla 3.1 recoge los parámetros como resultado del ajuste de la suma de esas subbandas a sus espectros experimentales y la figura 3.12 muestra el resultado de esa descomposición.

Tabla 3.1. Resultados de ajuste de subbandas a la banda centrada en 3670 cm^{-1} en muestras a-SiO₂ obtenidos de ref. [28].

Posición (ν_0) (cm^{-1})	Anchura ($\Delta\nu$) (cm^{-1})	Forma (N)	Asignaciones
3425 ± 10	261 ± 33	6.0 ± 0.3	H ₂ O
3608 ± 5	121 ± 3	5.0 ± 0.3	Pares de OH ligados
3647 ± 5	64 ± 9	2.9 ± 0.3	Pares de OH ligados
3676 ± 1	43 ± 6	3.3 ± 0.2	OH ligado a Si-O-Si
3698 ± 1	30 ± 2	10.0 ± 0.2	Libre
3810 ± 15	228 ± 32	5.0 ± 0.2	Combinación de torsión y “Modo fundamental” OH

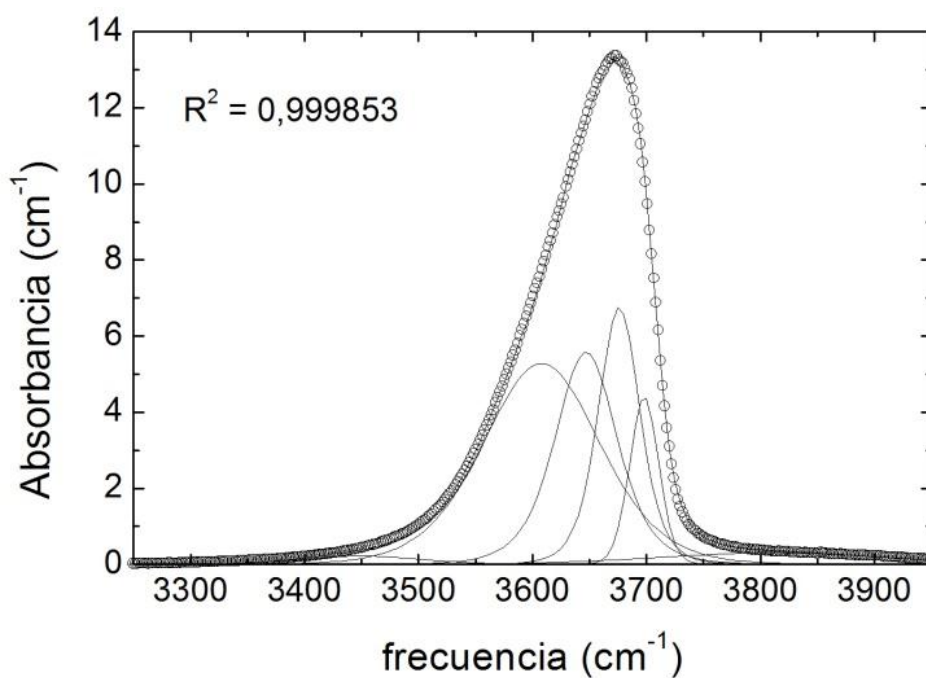


Figura 3.12. Descomposición de un espectro experimental de absorción en el infrarrojo correspondiente a distintas configuraciones del grupo O-H. El ajuste de sus seis componentes se ha hecho a partir de variar el valor I_{max} para cada una de las bandas, dejando fijos los otros parámetros de la Tabla 3.1.

Cada una de esas seis subbandas vienen descritas por combinaciones de formas de línea lorentziana y gaussiana, cuyo resultado es un perfil de banda Pearson VII, y cuya intensidad en función de ν viene descrita por la expresión [33]:

$$I(\nu) = I_{max}[1 + C^2(\nu - \nu_0)^2]^{-N} \quad (3.33)$$

donde C es un factor de escala dado por

$$C = 2(2^{1/N} - 1)^{1/2} / \Delta\nu \quad (3.34)$$

I_{max} es la amplitud máxima de la banda, ν_0 es la posición de la banda o la energía a la cual ocurre la máxima amplitud, $\Delta\nu$ la anchura de la banda a media altura y N es una constante que indica la forma de la banda. Cuando $N = 1$, la banda representa un perfil Lorentziano, mientras que $N = 10$ representa el Gaussiano.

Las subbanda centrada a 3425 cm^{-1} está asignada a la vibración de la molécula de agua, ya sea ligada a la red mediante un de sus hidrógenos o en forma libre y su coeficiente de extinción se estima en $\varepsilon_{H_2O} = 81 \text{ L/mol cm}$ [29]; las subbandas 3608 y 3647 cm^{-1} están asignadas a la vibración de dos pares de grupos OH ligados entre sí en configuración lineal y cíclica [28]; la subbanda 3676 cm^{-1} está asignada a la vibración del grupo OH ligado a un silicio, cuyo hidrógeno a su vez está ligado a un grupo Si-O-Si de la red [28]; la subbanda 3698 cm^{-1} se asigna al modo vibracional de estiramiento del grupo OH libre [28]; y la subbanda 3810 cm^{-1} a la combinación del movimiento de torsión y de estiramiento fundamental del grupo OH [28, 29]. Estas subbandas se han usado en este trabajo para descomponer los espectros en el infrarrojo. Algunas de estas configuraciones vienen representadas esquemáticamente en la Figura 3.13.

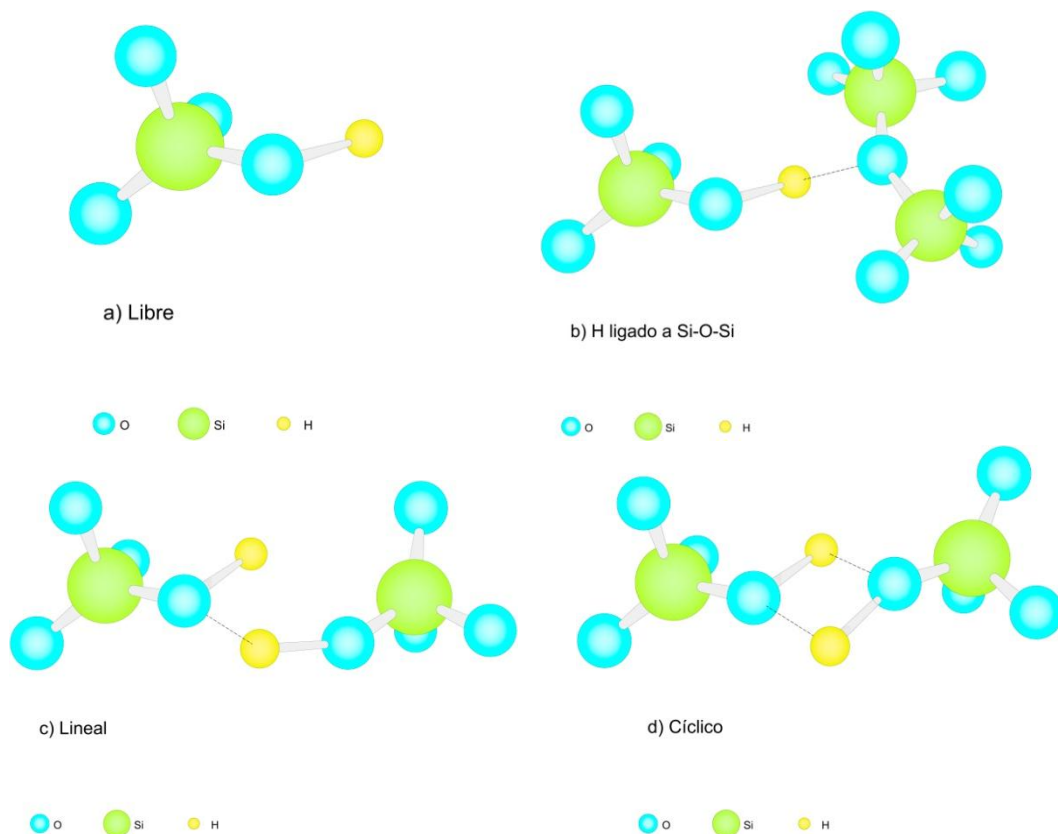


Figura 3.13. Esquema de las posibles configuraciones que presentan los grupos OH en α -SiO₂.

En este trabajo de tesis, para descomponer los espectros en el infrarrojo correspondientes a las configuraciones del grupo SiOH, se han mantenido fijos los parámetros de la Tabla 3.1 en el ajuste, y se ha dejado variar el parámetro de intensidad I_{max} para cada una de las subbandas obteniendo resultados de ajuste similares a los de la Figura 3.12.

3.3 Equipo experimental

En este apartado se expone el funcionamiento y las características del espectrómetro de Resonancia Paramagnética Electrónica, que ha sido la principal herramienta de medida en este trabajo. En el apartado 3.4.2, se describirán las características principales del resto de equipos experimentales con el que se llevaron a cabo las medidas de absorción en el infrarrojo, las de las irradiaciones con rayos gamma, neutrones y de partículas, así como, las de los tratamientos térmicos.

3.3.1 Características del Espectrómetro RPE

Como es difícil cambiar y controlar la frecuencia de un campo electromagnético de microondas, los espectrómetros de RPE convencionales operan a frecuencia fija variando el

campo magnético externo. El espectrómetro que se utiliza en este trabajo funciona de esta manera operando en banda X, es decir, a una frecuencia de microondas de aproximadamente 9.5 GHz, y usa un sistema de guías de ondas para transmitir la radiación desde la fuente hasta la cavidad donde se encuentra la muestra, y después a un detector que produce una señal de corriente que luego se procesa. El modo en que trabaja el espectrómetro es en *reflexión*, en el que se detectan las microondas que se reflejan en la cavidad.

El equipo utilizado en este trabajo es el modelo BRUKER ESP 300E y su esquema con las partes más importantes se puede ver en la Figura 3.14. Estas partes se pueden agrupar en cuatro secciones: el *punto de microondas* donde se genera, controla y detecta el campo electromagnético oscilante de microondas, la *cavidad resonante* donde se coloca la muestra a medir, el *electroimán* que crea el campo magnético estático B y el *procesador de señal* donde se detecta la señal detectada.

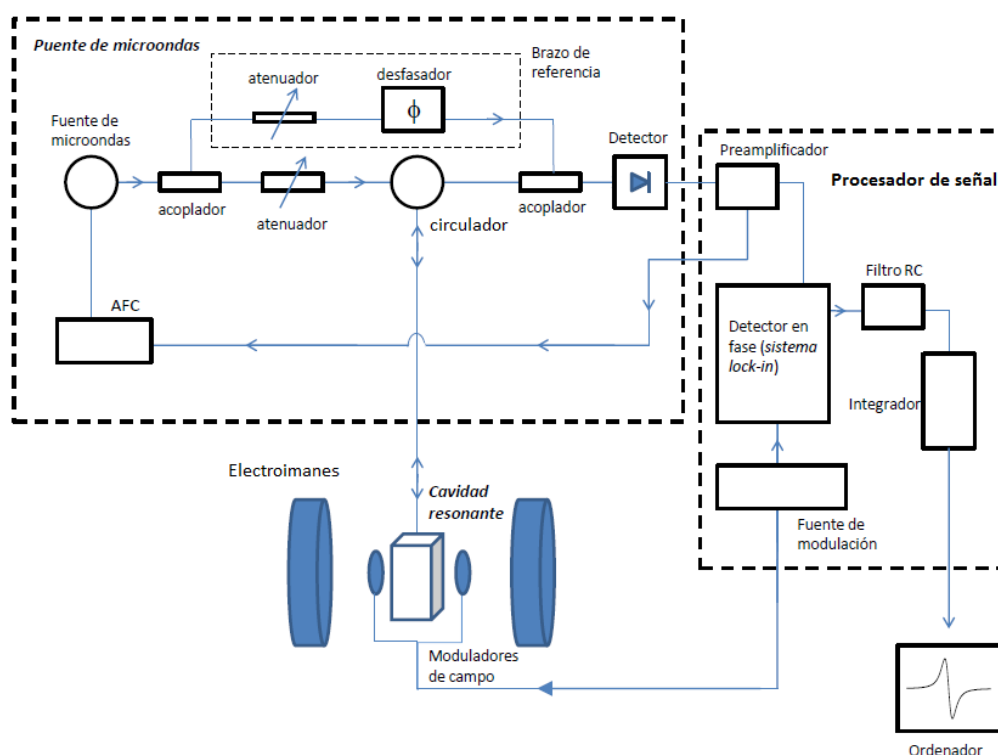


Figura 3.14. Esquema experimental de un espectrómetro RPE.

La **cavidad resonante** es una caja de paredes conductoras de dimensiones comparables a la longitud de onda de las microondas que recibe. El tamaño y forma de la cavidad determina las formas de oscilación posibles, es decir, unas configuraciones de los campos magnético y eléctrico determinadas que se llaman modos resonantes. La cavidad se caracteriza por los modos que son posibles y, para cada uno de ellos, por la frecuencia de resonancia y el factor de calidad Q [34]. En el espectrómetro utilizado en este trabajo, la forma de la cavidad es un paralelepípedo de dimensiones a , b , c (cavidad *rectangular*) en el que las frecuencias de los modos $TE_{m,n,p}$ vienen determinadas por la condición [34]:

$$\omega_0 = \frac{\pi}{\sqrt{\mu\epsilon}} \sqrt{\frac{m^2}{a^2} + \frac{n^2}{b^2} + \frac{p^2}{c^2}} \quad (3.35)$$

donde μ es la permeabilidad magnética, ϵ la constante dieléctrica, a, b, c las dimensiones de la cavidad y m, n, p el número de nodos en la configuración del campo a lo largo de cada dirección X, Y, Z . La frecuencia de resonancia para la cavidad es ~ 9.5 GHz y el modo principal resonante es $TE_{1,0,2}$ (Figura 3.15).

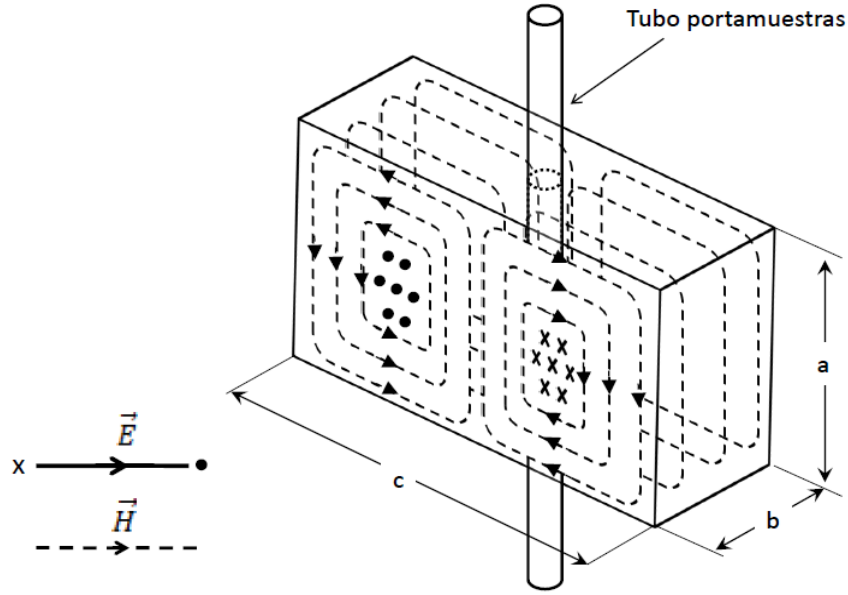


Figura 3.15. Configuración de los campos eléctrico y magnético del modo $TE_{1,0,2}$ en el interior de una cavidad rectangular.

También interesa conocer para cada modo, la distribución de la corriente en las paredes, porque esto determina la posibilidad de practicar orificios o cortes en las mismas. Estos agujeros hacen posible la inserción de un tubo portamuestras donde la intensidad del campo magnético generado de las microondas es máximo.

El factor de calidad o selectividad Q , que indica la eficiencia con que la cavidad almacena energía de microondas se define como [34]:

$$Q = 2\pi \frac{\text{energía almacenada}}{\text{energía disipada por ciclo}} \quad (3.36)$$

La expresión indica que conforme la *energía disipada* disminuye Q aumenta. Esta disipación de energía son pérdidas debidas a las corrientes eléctricas que se generan en las paredes de la cavidad, que a su vez generan calor. Se puede demostrar que la señal en el detector es proporcional a ηQ donde η se define como el *factor de llenado* [34] que indica cuanta energía es absorbida por la muestra en la cavidad, que es proporcional al número de espines en la

misma. Por tanto, con una Q grande la señal es mayor y disminuye el número mínimo de espines que es detectable, es decir, aumenta la sensibilidad. En nuestro espectrómetro el factor de calidad $Q \sim 3500$ y la mínima cantidad de espines que puede detectar es de $10^{14} - 10^{15}$ espines.

Cuando el campo magnético externo alcanza el valor para la resonancia del sistema (3.5), la muestra absorbe la energía y el factor Q disminuye por las pérdidas. Esto hace que las ondas se desacoplen de la cavidad y salgan reflejadas hacia el *detector* produciendo una señal de RPE.

El **puente de microondas** es una parte fundamental del espectrómetro donde se encuentran varios componentes importantes. Entre ellos está el *Klystron*, que es una fuente o generador monocromático de microondas a una frecuencia determinada. Este generador de microondas se une a la cavidad por medio de *acopladores* y *guías de onda*. Un *circulador* o *T mágica* permite el paso de energía que llega desde el generador hacia la cavidad y desde ésta al detector, impidiendo el paso directo desde el generador hasta el detector. En principio, la frecuencia de microondas debe mantenerse muy estable durante la medida. Como la fuente de potencia regulada del generador no proporciona la estabilidad suficiente, es necesario otro componente denominado “*control automático de frecuencia*” (AFC) que modifica la frecuencia del generador comparándola con la frecuencia resonante de la propia cavidad, corrigiendo así la desviación de frecuencia introducida por la muestra. Un aspecto importante del generador, es la potencia de microondas que suministra, la cual no se puede variar fácilmente. Sin embargo, sí hay que controlar la potencia que llega a la cavidad para evitar la saturación en la medida (apartado 3.1.6). Por ello, se introduce un *atenuador variable* que absorbe parte de la potencia generada (microondas).

Las microondas que se reflejan en la *cavidad resonante* se guían hacia el *detector*, que consiste en un diodo de barrera Schottky. Este diodo, convierte la potencia de las microondas en corriente eléctrica. Cuando la potencia de entrada al detector es mayor que 1mW, el diodo trabaja en la región lineal donde la corriente producida en el mismo I_D es proporcional a la raíz de la potencia de microondas que proviene de la cavidad P_R y a su vez a la de la potencia absorbida por la muestra P_{ABS} , es decir, $I_D \propto \sqrt{P_R} \propto \sqrt{P_{ABS}}$. Esta manera de funcionamiento del diodo es la óptima para tomar espectros. Como hay situaciones en las que es necesario realizar medidas a potencias menores que 1mW, para asegurar que el detector trabaja en esa región se le añade potencia de microondas extra o “*bias*”. Esa potencia extra proviene del *brazo de referencia* (Figura 3.14) que a su vez está unido a la fuente de microondas. Este *brazo de referencia* contiene un *atenuador* que regula esa potencia extra y un *desfasador* cuya función consiste en asegurar que las microondas reflejadas de la cavidad estén en fase con las microondas del *brazo de referencia*.

El **procesador de señal** recibe la señal del detector a través un “*sistema de detección en fase*”, que mejora la relación señal-ruido y por tanto aumenta la sensibilidad del equipo. Este proceso se lleva a cabo superponiendo al campo magnético estático B un campo magnético alterno: $\frac{1}{2}B_m \sin(\omega_m t)$ denominado *modulación de campo*. Este campo de modulación se produce mediante dos bobinas de Helmholtz, situadas junto a las paredes de la cavidad resonante. Por acción de este campo alterno, la señal que proviene de la cavidad va a estar modulada con

frecuencia ω_m . Esta señal se lleva al detector en fase, alimentado también con la frecuencia de modulación como referencia, que deja pasar, rectificándola, sólo la parte de la señal que varía con la frecuencia ω_m y rechaza las otras.

Una característica intrínseca de este sistema de detección es que el detector en fase produce una señal proporcional a la pendiente de la curva de absorción dada por la expresión (3.18) [3, 34]; esto explica por qué los espectros RPE se obtienen en forma de primera derivada. Esta forma de señal es muy útil para saber donde están los puntos de inflexión, los máximos de a curva de absorción, mejorando la resolución. También resulta más fácil resolver las líneas que se solapan parcialmente.

La frecuencia y la amplitud de modulación tienen que estar sujetos a ciertas limitaciones para evitar la distorsión en los espectros. En particular, la amplitud debe ser menor que la anchura pico-pico ΔB_{pp} del espectro en primera derivada y normalmente se fija en el rango $B_m \leq 0.4 \Delta B_{pp}$. Con respecto a la frecuencia de modulación, debería ser $\omega_m \ll \frac{g\beta\Delta B_{pp}}{\hbar}$ para evitar la aparición de líneas laterales separadas por $\frac{\hbar\omega_m}{g\beta}$ y en un rango de B_m centradas en el campo de resonancia B_0 . Normalmente, escogiendo una frecuencia de modulación de 100 kHz, que es la frecuencia de modulación más alta disponible en el espectrómetro, las líneas laterales no aparecen para líneas de $\Delta B_{pp} \geq 35$ mG. Puesto que las líneas que se observan en este trabajo tienen una amplitud pico-pico $\Delta B_{pp} \geq 50$ mG, esta es la frecuencia de modulación escogida para las medidas realizadas en este trabajo.

Para mejorar más aún la relación señal-ruido se coloca un filtro RC cuya constante de tiempo T_{const} (parámetro “time constant” en el espectrómetro) hace que las frecuencias más altas que $1/T_{const}$ sean eliminadas. Sin embargo, para evitar distorsión en la forma de línea es necesario regular el tiempo de barrido del espectro que debe estar relacionado con T_{const} mediante la expresión [35]:

$$T_{const} \leq 0,1 \frac{\Delta B_{pp}}{\Delta B_{barrido}} T_{barrido} \quad (3.37)$$

donde $\Delta B_{barrido}$ y $T_{barrido}$ son la amplitud y el tiempo de barrido, respectivamente.

Finalmente, la señal analógica se transforma en digital mediante un convertidor que está caracterizado por el tiempo de conversión (parámetro “conversion time” en el espectrómetro).

Además de estos componentes esenciales del aparato, también se utilizan distintos accesorios. Uno de los dispositivos utilizados en este trabajo es un **gaussmetro** de resonancia magnética nuclear (RMN) modelo Bruker ER 035 M, que realiza medidas de campo magnético con alta precisión. Otro dispositivo utilizado es un **Frecuencímetro** modelo Hewlett-Packard 5342A, que mide la frecuencia en todo momento con alta precisión. Por otro lado, para obtener espectros a baja temperatura en este trabajo (hasta 90 K) se ha utilizado un flujo de nitrógeno gas y una unidad de temperatura variable modelo Bruker 4121.

3.3.2 Saturación

Como se vio en el apartado 3.1.6, es fundamental controlar la potencia de microondas para evitar la saturación. Cuando la potencia de microondas es alta, la condición $\gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 \ll 1$ (apartado 3.1.6) deja de cumplirse y el sistema entra en régimen saturado. Esto produce una distorsión en la línea de absorción. Concretamente, la parte central de la línea disminuye y se produce un ensanchamiento, que incluso puede afectar a la posición del máximo de señal desplazando el factor g .

La causa de la *saturación* está relacionada con el proceso de relajación *espín-red*. En particular, esto ocurre porque el ritmo de descarga de los niveles excitados no es lo suficientemente alto como para equilibrar el ritmo de excitación debido al campo de microondas incidente. La saturación es característica de las especies paramagnéticas y del sistema en el que se encuentran y está relacionada por tanto, con los tiempos de relajación T_1 y T_2 del sistema. Este fenómeno de saturación, a veces puede ser ventajoso, ya que permite distinguir entre unas especies paramagnéticas y otras cuando se emplean parámetros y condiciones de medida diferentes en los espectros RPE.

El estudio de las propiedades de saturación para cada una de las especies se lleva a cabo mediante la obtención de *curvas de saturación*. Como parte de la potencia aplicada, debida al campo de microondas en la cavidad, es absorbida por la muestra y la otra parte se pierde en la cavidad por dispersión, se tiene que la potencia aplicada $P_A \propto P_{ABS}$. Por tanto, la intensidad de corriente del diodo será proporcional a la raíz de la potencia aplicada, es decir, $I_D \propto \sqrt{P_A}$ pero sólo cuando el sistema está lejos de la saturación. Si se representa la intensidad de la señal de RPE, que es proporcional a I_D , con respecto a $\sqrt{P_A}$ se obtiene la *curva de saturación* para una especie determinada. En la Figura 3.16 se ha representado una curva típica de saturación en la que se aprecia un comportamiento lineal a potencias bajas que indica que el sistema está fuera del régimen saturado. Conforme la potencia aumenta, la relación de proporcionalidad se va perdiendo hasta que a potencias altas la intensidad alcanza un valor constante, incluso luego disminuye a potencias aún más altas. Este procedimiento experimental, además de emplearse para distinguir las distintas señales de RPE es útil para saber a qué potencias se encuentra el sistema fuera de la saturación, lo que permite calcular con precisión los valores del tensor g y determinar la concentración de la especie como se verá en el siguiente apartado.

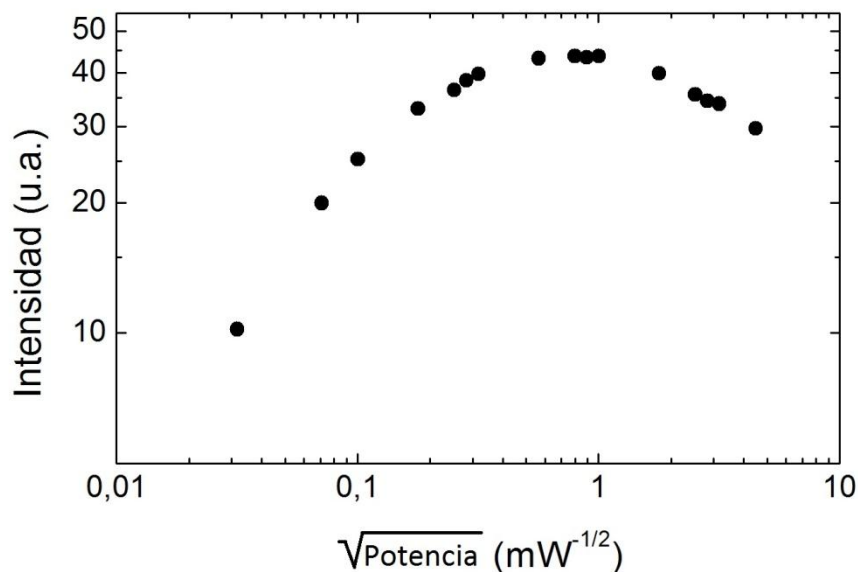


Figura 3.16. Curva de saturación típica para el defecto E'_γ en $a\text{-SiO}_2$.

El comportamiento de la forma de las líneas de resonancia frente a la potencia aplicada, cuando hay saturación, es muy distinto en los dos tipos de ensanchamiento mencionados en el apartado 3.1.6. Para el homogéneo, la saturación es mayor en el centro de la línea donde se absorbe más potencia; por lo tanto el centro de la línea se reduce antes que las colas deformando la línea. Esto produce un aumento de la anchura a media altura con la potencia. En cambio, para el inhomogéneo, aunque la potencia absorbida no aumenta proporcionalmente a la aplicada, todas las contribuciones a la línea disminuyen simultáneamente con lo que la forma y anchura permanecen constantes. Además, esto hace que las curvas de saturación para uno u otro ensanchamiento sean distintas [34]. Este comportamiento permite muchas veces, cuando se alcanza la saturación, averiguar qué tipo de ensanchamiento predomina en un experimento concreto.

3.3.3 Cálculo de concentraciones

Una vez que se ha establecido la curva de saturación, es posible averiguar cuál es la concentración de las especies paramagnéticas mediante el uso de un patrón como es el *Pitch* del que se conoce su concentración. El *Pitch* es un tipo de radical químico mezclado con cristal pulverizado de KCl cuyo espectro RPE es una línea de anchura pico-pico de 3,5 G con un factor $g = 2,0028$. Comparando la potencia total absorbida que proporcionan la línea perteneciente al *Pitch* y la señal que proporciona la muestra se puede hacer un cálculo del número de espines que tiene la misma. Esta comparación se lleva a cabo haciendo la doble integral para los espectros de RPE y calculando la proporción entre las dos. No obstante, es conveniente que las condiciones de medida y los parámetros de toma de espectros sea el mismo para el *Pitch* y la muestra, para evitar más fuentes de error. La expresión para el cálculo de la concentración de espines en la muestra queda como:

$$N = N_{SP} \frac{I}{I_{SP}} \quad (3.38)$$

siendo N_{SP} y N la concentración de espines del *Pitch* y de la muestra, respectivamente, y I_{SP} , I la doble integral del espectro RPE para el *Pitch* y para la muestra, respectivamente. El número de espines que contiene el *Pitch* viene calibrado de fábrica y es de $N_{SP} = (3.5 \pm 0.2) \times 10^{15} \text{ espines/cm}^3$.

En el caso de tener varias líneas superpuestas pertenecientes a más de un defecto en un espectro RPE, es necesaria la descomposición del mismo en las líneas componentes, calcular sus integrales por separado y comparar con el patrón de la manera antes indicada.

3.4 Materiales estudiados

3.4.1 Clasificación de muestras

El óxido de silicio se denomina usualmente “sílice”, tanto si su estructura es cristalina como amorfa. La forma amorfa o vítrea ($\alpha\text{-SiO}_2$), puede obtenerse de dos formas: a partir de la fusión de cuarzo natural o mediante síntesis a partir de otros compuestos de silicio. En función de su material de origen se emplea el término *cuarzo fundido* para los vidrios manufacturados a partir de molienda de cristal de cuarzo o de arena natural, mientras que el término sílice sintética fundida se atribuye a los obtenidos a partir de compuestos del silicio.

El proceso de fabricación de la sílice ($\alpha\text{-SiO}_2$) influye en las características del material y por tanto, en el comportamiento de las muestras bajo irradiación. Esto es debido, sobre todo, al contenido de impurezas. También influyen la temperatura y la atmósfera a la que fueron sometidas durante dicho proceso [36]. Como consecuencia de esto, es útil emplear una clasificación dependiendo de su proceso de fabricación. La clasificación que se maneja comúnmente para $\alpha\text{-SiO}_2$, es la *clasificación de Hetherington* [37], en la que se engloban todas las sílices en cuatro grupos o tipos. Sin embargo, actualmente hay que incluir un nuevo grupo de sílices, puesto que la técnica de obtención es muy diferente al resto. A continuación, se expone dicha clasificación y se comentan brevemente ciertos aspectos de cada tipo de sílice:

Tipo I (“natural dry”):

En este proceso se funde el cuarzo natural en un horno eléctrico en una atmósfera inerte. El resultado de fundir la sílice con esta técnica es obtener sílice vítrea con una concentración de grupos OH baja (< 5 ppm en peso) y de impurezas alta (hasta ~ 100 ppm en peso, dependiendo del cuarzo de partida). La concentración tan alta de impurezas hace que el vidrio sea muy sensible a la irradiación.

Tipo II (“natural wet”):

Para lograr obtener menor contenido de impurezas, el cuarzo natural molido se funde con una llama de $\text{O}_2\text{-H}_2$. Con esta llama, parte de las impurezas se volatilizan quedando una

concentración más baja que con el proceso Tipo I pero el contenido de grupos OH aumenta (hasta ~ 400 ppm).

Tipo III (“synthetic wet”):

Este tipo de sílice se produce al exponer el compuesto SiCl_4 en estado gaseoso a una llama de $\text{O}_2\text{-H}_2$. Con esta reacción se obtiene sílice vítrea con una concentración alta de grupos OH (más de 1000 ppm) pero con muy bajo contenido de impurezas porque el material de partida SiCl_4 es muy puro. Si se pretende obtener un bajo contenido de OH, se somete al material a un proceso de deshidratación involucrando en la reacción de partida Cl_2 y SOCl_2 como agentes deshidratantes. No obstante, se produce un alto contenido en cloro (~ 100 ppm)

Tipo IV (“synthetic dry”):

El proceso es similar al Tipo III porque el constituyente de partida es SiCl_4 , pero en este caso se emplea una llama seca, por ejemplo, O_2 para eliminar el contenido de OH en muestra. El resultado es un bajo contenido en impurezas y un bajo contenido de OH (< 1ppm). Sin embargo, se produce un exceso de cloro y aparece oxígeno en forma intersticial (defectos tipo POL).

Tipo V (Tecnología “sol-gel”):

En este proceso, el material de partida es una suspensión de partículas en un líquido (suspensión coloidal) que se denomina “sol”. Mediante una serie de transformaciones que se llevan a cabo a baja temperatura ($300^{\circ}\text{C} - 400^{\circ}\text{C}$) se obtiene un gel [36]. Finalmente, para densificar este gel, se le somete a tratamiento térmico a alta temperatura (en el caso del $\alpha\text{-SiO}_2$ a $1000\text{-}1100^{\circ}\text{C}$) y se obtiene el material sólido final. Este método de fabricación permite sintetizar sílice vítrea de alta pureza.

Los tipos de sílice empleados en este trabajo, son todos de origen comercial, exceptuando dos de muy alta pureza, KU1 y KS4V, que fueron desarrollados por el instituto Kurchatov (Moscú), de especial interés por ser los candidatos elegidos para las fibras ópticas y ventanas de diagnóstico de ITER. Las características de las sílices usadas en este trabajo se dan en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Clasificación “Hetherington” [37] para siete tipos de sílice vítrea usadas en este trabajo. En la Tabla aparece el nombre, origen y concentración de impurezas (datos según el fabricante) en partes por millón (en peso) para cada sílice.

OHs y Impurezas (ppm)	Cuarzo fundido				Sílice sintética fundida			
	Tipo I			Tipo II	Tipo III		Tipo IV	Tipo V
	I301 (1)	Q310 (1)	GE124 (2)	H102 (1)	S312 (1)	KU1 (3)	S300 (1)	KS-4V (3)
OH	8	30	< 5	150	200	1000	<1	< 0,1
Cl (*)	-	-	-	-	100	100	> 1000	≤ 20
Al	20	20	14	10	< 0,010	1,4	< 0,010	0,08
Ca	1	1	0,4	1	< 0,015	0,8	< 0,015	< 0,015
Cr	0,1	0,1	< 0,05	0,1	< 0,001	0,3	< 0,001	< 0,005
Cu	0,1	0,1	< 0,05	0,1	< 0,003	-	< 0,003	-
Fe	0,8	0,8	0,2	0,2	< 0,005	0,4	< 0,005	0,025
K	0,8	0,8	0,6	0,1	< 0,010	0,3	< 0,010	< 0,1
Li	1	1	0,6	1	< 0,001	0,5	< 0,001	< 0,01
Mg	0,1	0,1	0,1	0,1	< 0,005	-	< 0,005	-
Na	1	1	0,7	1	< 0,010	0,3	< 0,010	< 0,1
Ti	1	1	1,1	0,1	< 0,005	0,1	< 0,005	0,01
Ge	0,35-0,65	0,35-0,65	-	0,35-0,65	< 0,010	-	< 0,010	-
Zr	-	-	0,8	-	-	-	-	-

(1) Datos de Heraeus [38]

(2) Datos de SPI supplies [39]

(3) Datos del instituto Kurchatov (Moscú) [40, 41]

3.4.2 Irradiaciones.

No todas las muestras se expusieron a los mismos tipos de irradiación. Para las irradiaciones con rayos γ se usaron todos los tipos de muestra expuestos en la Tabla 3.2, exceptuando la muestra GE124, que se empleó para las implantaciones con flúor. Las muestras empleadas en las irradiaciones con neutrones fueron KU1, KS4V e I301.

Después de cada proceso de irradiación se realizaron medidas de Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE). Todas las medidas de RPE se realizaron en el grupo de Resonancia Paramagnética Electrónica del Departamento de Física de Materiales de la Universidad Autónoma de Madrid (UAM). Con el fin contrastar algunos resultados obtenidos mediante RPE, se realizaron medidas de absorción óptica (AO) en algunos experimentos. Todas las medidas de AO en los tres tipos de irradiación fueron realizadas por el grupo de materiales para fusión del Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT), en adelante GMF-CIEMAT.

Las medidas de absorción óptica llevadas a cabo entre 0,4 y 6,5 eV se realizaron en un espectrómetro de modelo Cary 5E, de VARIAN y las medidas en el rango del infrarrojo (IR) se realizaron para energías entre 2000 y 4000 cm^{-1} , empleando un espectrofotómetro Nicolet 5700-FT-IR.

a) Rayos γ

Las irradiaciones con rayos γ se han llevado a cabo en la instalación Náyade del CIEMAT. El irradiador es una fuente de ^{60}Co inmersa en una piscina de agua cuyo ritmo de dosis de irradiación es de 2,7 Gy/s. El sistema utiliza un contenedor hermético donde se deposita la muestra, el cual se sumerge en la piscina hasta que alcanza la zona del irradiador. Además, este contenedor lleva un dispositivo calefactor y de refrigeración mediante nitrógeno gas, lo que permite irradiar las muestras a distintas temperaturas. Las dosis de irradiación acumuladas en las muestras han sido de hasta 14 MGy a temperatura ambiente ($\sim 20^\circ\text{C}$) y de hasta 20 MGy a 100°C y 200°C .

Para cada tipo de cuarzo se emplearon 2 muestras con dimensiones distintas con el fin de realizar medidas tanto de RPE como de AO en el visible, UV e infrarrojo. Por lo tanto, se irradiaron 14 muestras diferentes de 7 tipos de cuarzo bajo las mismas condiciones y así poder contrastar resultados mediante ambas técnicas.

En otro trabajo de tesis anterior [42], se llevaron a cabo irradiaciones γ a temperatura ambiente y se realizaron medidas de AO y RPE. No obstante, el ritmo de dosis al que se sometieron las muestras fue casi el doble (4,8 Gy/s). Algunos de estos resultados se usarán de nuevo con el fin de aclarar ciertos puntos de este trabajo de tesis.

b) Neutrones

Las irradiaciones con neutrones se llevaron a cabo en el reactor de tipo piscina FRG-1, en el centro de investigación GKSS Geescht (Alemania). Estas irradiaciones fueron realizadas por el GMF-CIEMAT. El flujo de neutrones al que estuvieron expuestas las sílices fue de $4 \times 10^{15} \text{ n/m}^2\text{s}$, con una energía $E > 0,1 \text{ MeV}$. La temperatura a la que fueron sometidas era de 50°C , y se obtuvieron muestras irradiadas a dos fluencias distintas, 10^{21} y 10^{22} n/m^2 .

Es importante tener en cuenta que las muestras fueron sometidas a la acción conjunta de rayos gamma y neutrones. En un reactor de fisión la proporción típica de radiación neutrónica y γ es de $(2 \text{ kGy/s}) / (10^{18} \text{ n/m}^2\text{s})$. Con estos datos se puede estimar la dosis gamma correspondiente a 10^{21} y 10^{22} n/m^2 de fluencia para el reactor, resultando de 2 y 20 MGy, respectivamente.

Cada muestra irradiada mediante neutrones, fue cortada posteriormente en dos partes para poder realizar medidas de RPE y AO. El tiempo transcurrido entre las irradiaciones y las medidas fue de 8 años, aproximadamente. No obstante, hay que señalar que se llevan realizando medidas desde el año 2004 y las bandas de absorción óptica no muestran variaciones importantes desde entonces. Por tanto, es de esperar que estos cambios, de haberse producido, hayan tenido lugar durante el primer periodo posterior a la irradiación de

2 años desde el 2002, y que las bandas de absorción observadas en los espectros correspondan a las de los defectos más estables generados durante la dicha irradiación.

c) Implantación con iones de flúor

La implantación con flúor se llevó a cabo en el acelerador de iones del Centro de Microanálisis de Materiales de la Universidad Autónoma de Madrid (CMAM). En este Centro (Hay que decir quiénes implantaron??) se implantaron varios cuarzos tipo GE124 (Tipo I) con iones F^{5+} a 20 MeV.

3.4.3 Tratamientos térmicos

Con el fin de estudiar la estabilidad de los defectos generados por la irradiación, se realizaron tratamientos térmicos isócronos en todas las muestras exceptuando las irradiadas γ a temperatura ambiente. En el caso de de las irradiaciones γ a temperatura ambiente, se tienen datos experimentales (tanto de AO como de RPE) posteriores a las irradiaciones de estos experimentos, cuyos resultados ya se expusieron en otro trabajo de tesis [42].

Los tratamientos se realizaron en un horno modelo CARBOLITE CTF 12/65/550 hasta una temperatura de 900°C. El proceso se realizó en varias etapas. En cada etapa, se precalentaba el horno hasta la temperatura deseada y se introducía la muestra durante 10 min. Después, se sacaba la muestra y se depositaba en un bloque de cobre para poderla enfriarla rápidamente, y a continuación, se realizaban las medidas de RPE. El aumento de temperatura en cada etapa era de 50°C.

Bibliografía

1. E. Zavoiski, J. Physics (URSS) **9** (1945).
2. B. I. Bleaney and B. Bleaney, *Electricity and Magnetism*, by B.I. Bleaney and B. Bleaney. (1965).
3. A. Carrington and A. D. McLachlan, *Introduction to Magnetic Resonance*. (John Wiley & Sons, Inc., New York, London, 1979).
4. P. C. Taylor and P. J. Bray, Journal of Magnetic Resonance **2**, 305-331 (1970).
5. D. L. Griscom, Journal of Non-Crystalline Solids **31**, 241-266 (1978).
6. D. L. Griscom and M. Mizuguchi, Journal of Non-Crystalline Solids **239**, 66-77 (1998).
7. E. J. Friebele, D. L. Griscom, M. Stapelbroek and R. A. Weeks, Phys. Rev. Lett. **42** (20), 1346 (1979).
8. K. Moritani, Y. Teraoka, I. Takagi and H. Moriyama, Journal of Nuclear Materials **329-333**, 988-992 (2004).
9. M. Tabata, M. Hasegawa and e. al., Journal of Nuclear Materials **239**, 228-235 (1996).
10. L. D. Bogomolova, V. A. Jachkin and S. A. Prushinsky, journal of Non-Crystalline Solids **210**, 101-118 (1997).
11. L. D. Bogomolova and Y. G. Teplyakov et al., Journal of Non-Crystalline Solids **202**, 185-193 (1996).
12. G. Pacchioni, L. Skuja and D. L. Griscom, *Defects in SiO₂ and Related Dielectrics: Science and Technology*. (Kluwer Academic Publishers, USA, 2000).
13. L. Skuja, H. Hosono and M. Hirano, in *Laser-Induced Damage in Optical Materials: 2000, Proceedings*, edited by G. J. Exarhos, A. H. Guenther, M. R. Kozlowski, K. L. Lewis and M. J. Soileau (2001), Vol. 4347, pp. 155-168.
14. D. L. Griscom, Phys. Rev. B **20** (5), 1823 (1979).
15. A. Schweiger and G. Jeschke, *Principles of Pulse Electron Paramagnetic Resonance*. (Oxford University Press, New York, 2001).
16. J. García Solé, L. E. Bausá and D. Jaque, *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. (Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, Spain, 2005).
17. F. Agulló-López, C. R. A. Catlow and P. D. Townsend, *Point defects in materials*. (Academic Press Limited, 1988).
18. M. Stapelbroek, D. L. Griscom, E. J. Friebele and G. H. J. Sigel, journal of Non-Crystalline Solids **32**, 313-326 (1979).
19. E. J. Friebele, D. L. Griscom and M. J. Marrone, Journal of Non-Crystalline Solids **71** (1-3), 133-144 (1985).
20. K. Kajihara, L. Skuja, M. Hirano and H. Hosono, Phys. Stat. Sol. (c) **2** (1), 314-317 (2005).
21. D. L. Griscom and C. I. Merzbacher et al, journal of Non-Crystalline Solids **258**, 34-47 (1999).
22. D. L. Griscom and E. J. Friebele, Phys. Rev. B **24** (8), 4896 (1981).
23. W. Kanzig and M. H. Cohen, Phys. Rev. Lett. **3** (11), 509 (1959).
24. R. Boscaino, M. Cannas, F. M. Gelardi and M. Leone, nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B **116** (1996).
25. A. M. Stoneham, *Theory of defects in Solids*. (Oxford, 1975).
26. F. Messina, *Role of hydrogen on the generation and decay of point defects in amorphous silica exposed to UV laser radiation*, Università Degli Studi Di Palermo, 2007.
27. V. G. Plotnichenko, V. O. Sokolov and E. M. Dianov, Journal of Non-Crystalline Solids **261** (2000).
28. G. Navarra, E. Vella, S. Grandi, M. Leone and R. Boscaino, Journal of Non-Crystalline Solids **355** (2009).

29. K. M. Davis and M. Tomozawa, *Journal of Non-Crystalline Solids* **201** (1996).
30. L. Skuja, K. Kajihara, M. Hirano and H. Hosono, *Journal of Non-Crystalline Solids* **353** (2007).
31. B. C. Schmidt, F. M. Holtz and J. M. Bény, *Journal of Non-Crystalline Solids* **240** (1998).
32. G. Navarra, R. Boscaino, M. Leone and B. Boizot, *Journal of Non-Crystalline Solids* **353** (2007).
33. S. Kondo, K. Nakamura, M. Fujita and Y. Nakai, *Journal of the Physical Society of Japan* **37** (2), 573-573 (1974).
34. J. Charles P. Poole, *Electron Spin Resonance*. (John Wiley & Sons, New York, 1983).
35. C. P. J. Poole, *Electron spin resonance*. (New York, 1967).
36. J. E. Shelby, *Introduction to glass science and technology*. (Cambridge, 2005).
37. G. Hetherington, K. H. Jack and M. W. Ramsay, *Physics and Chemistry of Glasses* **6**, 10 (1965).
38. H. Heraeus Quartzglass, Germany, Catalogue "Quartz Glass for Optics. Data and Properties".
39. SPI-supplies, (www.spi.com).
40. K. Y. Vukolov and B. A. Levin, *Fusion Engineering and Design* **66-68**, 5 (2003).
41. B. Brichard, A. L. Tomashuk, V. A. Bogatyrjov, A. F. Fernandez, S. N. Klyamkin, S. Girard and F. Berghmans, *Journal of Non-Crystalline Solids* **353** (2007).
42. M. León, *Efectos de la radiación gamma y neutrónica en las propiedades ópticas del óxido de silicio amorfo*, UAM, 2011.

4. Irradiaciones con rayos γ

En este apartado se exponen y analizan los resultados obtenidos mediante Resonancia Paramagnética Electrónica para las irradiaciones γ en siete tipos de muestras de α -SiO₂. Con respecto a la absorción óptica, aunque no se presenta aquí un análisis detallado principalmente porque ya se ha hecho en otros trabajos con detalle [1], ha sido conveniente presentar algunos de los resultados obtenidos mediante esta técnica con el fin de aclarar ciertos aspectos que conciernen a los tipos de defectos a tratar en este trabajo.

4.1. Efectos de la irradiación γ

4.1.1. Espectros de Resonancia paramagnética electrónica (RPE)

Antes de irradiar las muestras no se detecta señal RPE en los espectros. Después de irradiar las muestras a una dosis determinada, y dependiendo de las condiciones de medida, se pueden observar espectros RPE diferentes. Se comenzará describiendo la zona de los espectros próxima a $g = 2$. En la Figura 4.1 se muestra un espectro típico y común a todas las muestras medido a temperatura ambiente y a una potencia de microondas de 0,001 mW. En concreto, es el perteneciente a la muestra KU1. Las líneas punteadas indican los valores principales de la matriz g (g_1 , g_2 y g_3) para este defecto, obtenidos en primera aproximación como si fuera un espectro de cristal pulverizado, aunque la estructura vítrea sea diferente, como se vio en el apartado 3.12. Estos valores coinciden con los valores que aparecen en la literatura para el defecto E'_γ dentro del margen de error (Tabla 2.2). Debido a esto, y a que presenta la misma forma que el tipo de espectro observados por otros autores generalmente con irradiaciones γ [2-8], se puede afirmar que este espectro corresponde al defecto E'_γ . En todas las muestras se observa el mismo espectro después de someterlas a irradiación γ salvo ligeras variaciones, que se analizan más adelante.

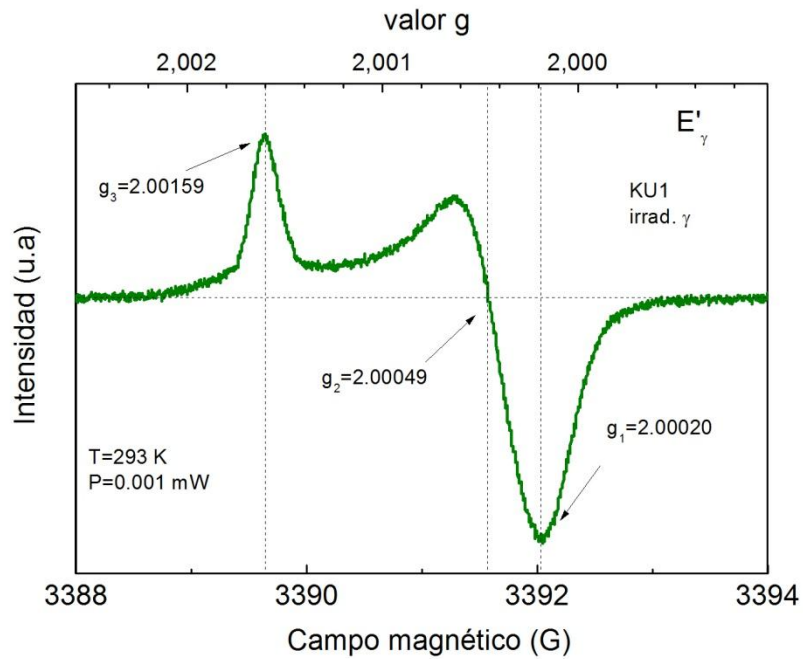


Figura 4.1. Espectro RPE típico de un defecto E'_γ obtenido de la muestra KU1 irradiada γ a una dosis de 14 MGy.

La excepción la constituye la muestra KS4V en la que no se observa la misma señal, cuyo espectro es muy débil y viene representado en la Figura 4.2. Para poder observar con mayor intensidad las líneas se han tenido que tomar los espectros a una potencia de 0.05 mW (régimen saturado del defecto E'_γ), debido a la baja concentración. A pesar del ruido que dificulta el análisis, se puede ver que el ancho de línea total es mayor que en el resto de muestras. Para identificar las líneas se ha superpuesto el espectro de la Figura 4.1, se ha normalizado y se ha restado al espectro KS4V. Del resto (línea azul del espectro) se deduce que existen dos contribuciones al espectro, una es la contribución del E'_γ y la otra es una línea débil bastante simétrica, cuyo valor medio resulta ser de $\bar{g} = 2.0017$. Este valor se aproxima al valor que presenta el defecto E'_δ [2, 6, 7, 9], ya visto en el apartado 2.2, (Tabla 2.2).

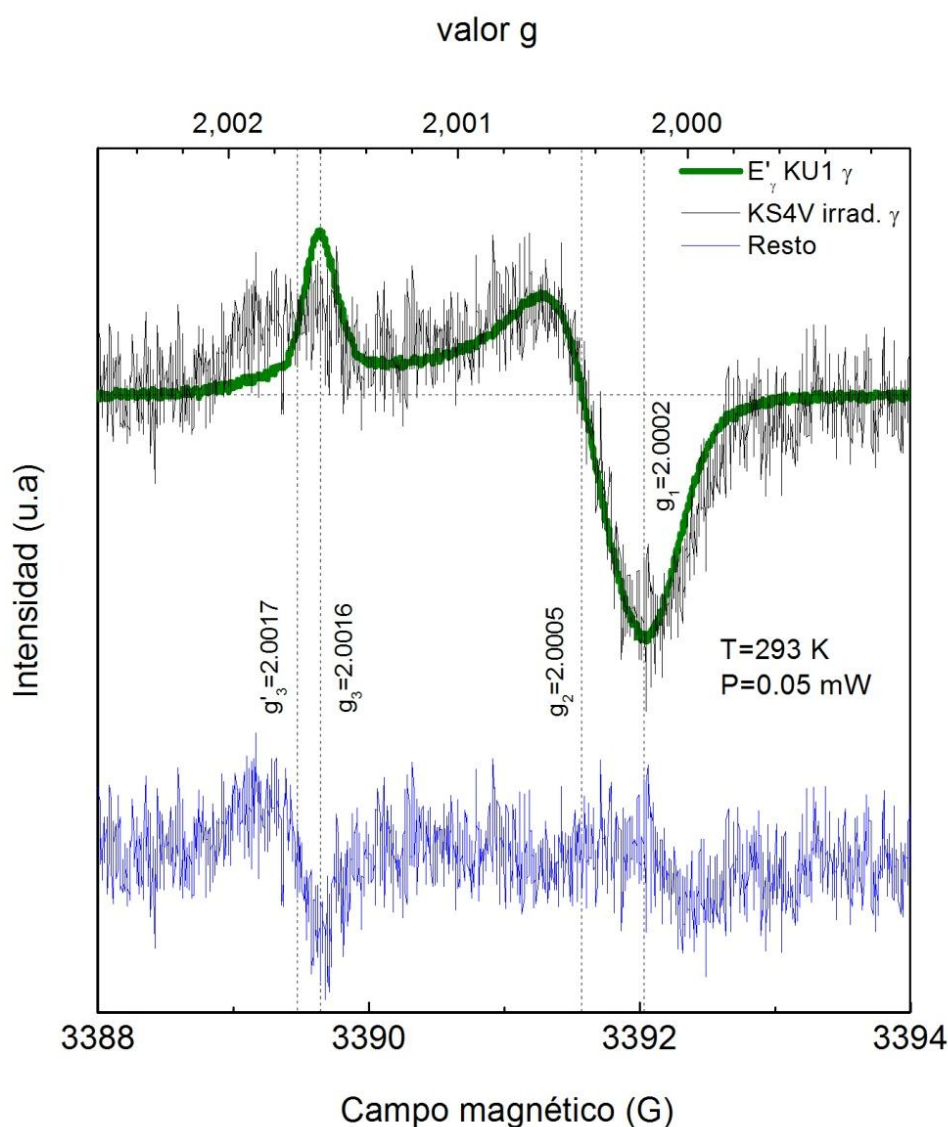
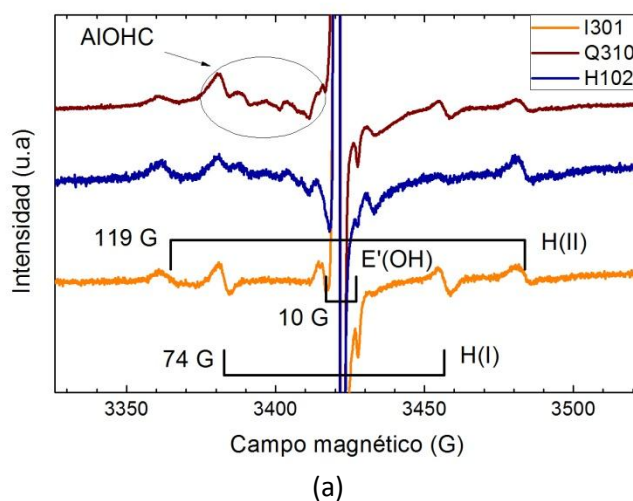


Figura 4.2. En negro se representa el espectro RPE obtenido de la muestra KS4V, junto con el espectro de la Figura 4.1, cuyas intensidades se han normalizado a g_1 . La línea azul corresponde a la diferencias de ambos espectros.

Aparte de obtener los valores principales de la matriz g , se ha medido la intensidad de las líneas del defecto E'_γ en función de la potencia de microondas en todas las muestras (curva de saturación) (apartado 3.3.2); en todos los espectros se ha observado que a partir de 0.01 mW se produce saturación. Este resultado lleva a elegir esa potencia como parámetro de medida para todos los espectros con el objetivo de calcular las concentraciones, porque cuando se trabaja en régimen saturado no es posible estimar la cantidad de espines (apartado 3.3.3).

Cuando se hace un barrido más amplio en campo magnético, aparecen otras líneas. En la Figura 4.3 se muestran espectros típicos registrados a una potencia de 10 mW y con un barrido de 300 G. En las muestras Tipo I y II (sílices de cuarzo fundido) (Figura 4.3a), además de las líneas intensas en la zona central correspondientes al defecto E'_γ , aparecen cuatro estructuras asociadas a tres tipos de defectos ya conocidos. Dos de ellas se deben a la presencia de hidrógeno y consisten en dos dobletes separados a 74 G y 119 G pertenecientes a los defectos H(I) (Tabla 2.2a) y H(II) (Tabla 2.2a), respectivamente. Otra estructura también se debe al hidrógeno y consiste en un doblete separado a 10 G que se identifica en la literatura como $E'(OH)$ [10], puesto que el modelo de defecto parece ser un OH ligado a un E' , aunque dicho modelo está sujeto a controversia hoy en día [10]. La última estructura consiste en un sexteto perteneciente al defecto AlOHC (Tabla 2.2a) ya visto en el apartado 2.1.2 (Figura 2.5). Esta última no aparece en la muestra I301. En las muestras de Tipo III y IV (sílices sintéticas fundidas) (Figura 4.3b) no aparecen estas tres estructuras. Sin embargo, sí que aparecen líneas menos intensas que pertenecen a los centros de hueco NBOHC y POR (Tabla 2.2, Apartado 2.1.2), pero no se distinguen claramente porque a temperatura ambiente las líneas de los dos defectos solapan. Como se verá a continuación, cuando se realizan medidas a baja temperatura ($T \sim 90\text{ K}$) las líneas se estrechan, lo que permite distinguirlos e incluso hacer una descomposición del espectro, y así estimar la contribución de cada uno por separado. En la muestra Tipo V (KS4V) estos defectos de oxígeno no aparecen, ni siquiera a baja temperatura.



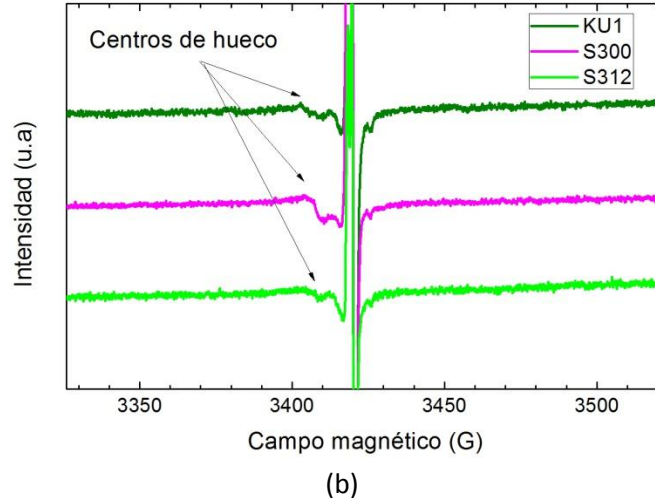


Figura 4.3. Espectro RPE registrados a TA y a una potencia de 1 mW, a) para todas las sílices de cuarzo fundido y b) para todas las sílices sintéticas fundidas, exceptuando la muestra KS4V.

En la Figura 4.4 se muestra un espectro típico de la muestra KU1 (Tipo IV), medido a una temperatura de 90 K y una potencia de 1 mW, donde se distinguen los defecto E'_γ saturado, y NBOHC y POR sin saturar. Al contrario de lo que ocurre para el defecto E'_γ , a partir del espectro de la Figura 4.4 sólo se puede extraer el valor g_2 principal de la matriz g de los defectos POR y NBOHC como primera aproximación a un espectro en polvo (apartado 3.1.2). Debido a la superposición de las líneas de los mismos más las correspondientes al defecto E'_γ que aparecen distorsionadas debido a la saturación, no se pueden extraer el resto de valores principales del tensor g . Además, la parte del espectro correspondiente a g_3 del defecto NBOHC consiste en un hombro ancho que resulta inapreciable en los espectros. El hecho de que estos dos defectos se puedan diferenciar a baja temperatura y no a ambiente se debe a dos causas, principalmente. La primera consiste en que la intensidad de la señal aumenta, puesto que la población de los niveles Zeeman superiores disminuye. La segunda consiste en que las líneas se estrechan porque aumenta el tiempo de relajación espín-red T_1 , y por tanto, también aumenta T_2 , debido a que está relacionado con T_1 , como ya se comentó en el apartado 3.1.6. Esto produce un estrechamiento en las líneas de resonancia, lo que permite distinguir unas líneas de resonancia de otras, es decir, distinguir entre dos estructuras de defecto distintas.

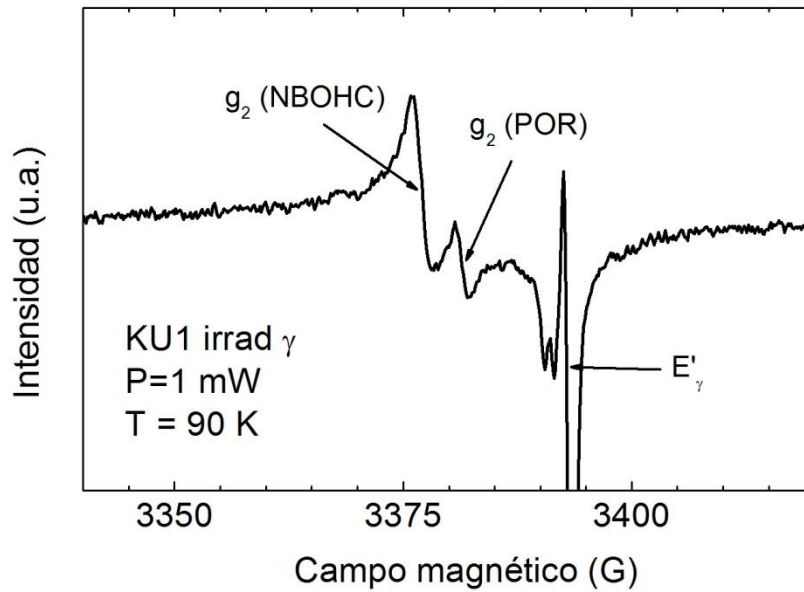


Figura 4.4. Espectro RPE medido a 90 K y a una potencia de 1 mW para la muestra KU1 irradiada γ a temperatura ambiente y a una dosis de 14 MGy.

Puesto que los tres tipos de defectos solapan en los espectros a 90K, es necesario extraer su contribución al espectro con el fin de poder calcular las concentraciones de cada uno de ellos. Para ello se recurre a la simulación por ordenador ya descrita en los apartados 3.1.2 y 3.1.3, que permite obtener el espectro de cada defecto y su valor integral. A partir del valor integral y del patrón Strong Pitch se estima la concentración de cada defecto por separado (expresión 3.38). Además de calcular la concentración de cada defecto en la muestra, la descomposición espectral mediante la simulación permite obtener la curva de saturación para cada uno de ellos. De esta manera, se ha observado que los defectos NBOHC y POR saturan a potencias $> 1mW$.

En la parte superior de la Figura 4.5 se muestra el espectro simulado junto con el espectro obtenido para la muestra KU1 de la Figura 4.4. Debajo, los dos espectros representan cada una de las contribuciones de los dos centros de hueco (NBOHC y POR) y en la parte inferior se muestra la diferencia del espectro experimental menos el simulado. El espectro perteneciente al defecto E'_{γ} no se ha extraído del espectro puesto que está saturado, lo que dificulta estimar su contribución al espectro.

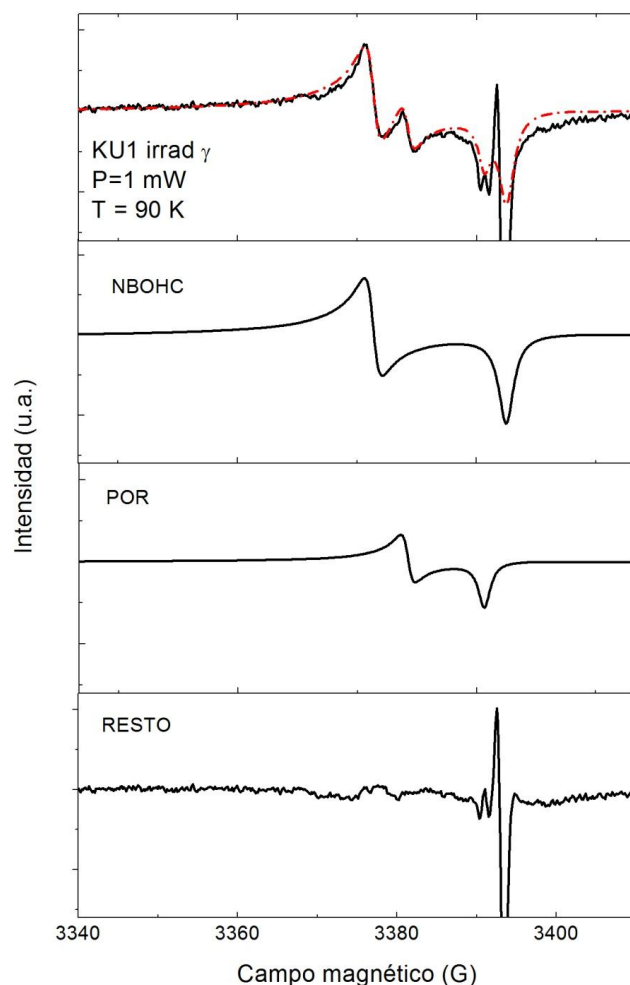


Figura 4.5. Descomposición del espectro RPE de la Figura 4.4. Cada una de las contribuciones de los defectos ha sido simulada a partir de los valores de la Tabla 4.1 y 4.2. La suma de los espectros simulados aparece en rojo.

Con respecto a la simulación del defecto NBOHC, se han escogido un conjunto de valores g_1 , g_2 , g_3 y una anchura de línea Lorentziana $\Delta H(G)$ para simular el espectro en polvo. Para reproducir las variaciones que presenta el espectro del vidrio, se ha empleado una distribución gaussiana para el valor espectroscópico Δ , (separación entre dos niveles de energía de los orbitales p), con una anchura δ , que se traduce en una distribución asimétrica en g_3 mediante el uso de la expresión 3.23c. Como se vio en los apartados 3.1.3 y 3.1.7, esta distribución asimétrica permite reproducir la parte de bajo campo del espectro que aparece tan ancha que no se aprecia en los espectros (Figura 3.6). La constante de acoplamiento se ha tomado $\lambda = 0,014 \text{ eV}$ de otros trabajos [11, 12]. Los parámetros empleados en la simulación aparecen en la Tabla 4.1 y han servido para descomponer los espectros del resto de muestras. Con respecto al defecto POR, se ha empleado el espectro obtenido en las simulaciones para los espectros irradiados con neutrones del Capítulo 5. Esto es debido a que la contribución de este tipo de defecto es tan pequeña en las irradiaciones γ , que la señal que produce se confunde mucho con el ruido. Por ello, ha sido preferible simular este defecto en espectros donde la señal era más intensa, y después utilizarlo en este apartado. Como se verá en el Capítulo 5, existen dos variantes de este defecto, el defecto POR(I) y el defecto POR(II). Para la simulación

de los espectros en las irradiaciones γ , ha sido preciso utilizar los parámetros del POR(I) (Tabla 4.1).

Tabla 4.1. Parámetros obtenidos de la simulación para los defectos NBOHC y POR (apartado 5.2).

	λ (eV)	Δ (eV)	δ (eV)	E (eV)	I	ΔH (G)
NBOHC	0,014	0,49	0,3	-	-	1,3
POR (I)	0,015	0,46	0,035	5,08	1,045	0,6

El valor obtenido para el cociente $\Delta/\lambda = 35$ del defecto NBOHC, coincide con el valor ya dado en la literatura [12]. A partir de la distribución obtenida para g_3 de este defecto, se ha calculado el valor medio, resultando ser $\overline{g_3} \approx 2.08$, igual al valor de la Tabla 2.2. En la Tabla 4.2 se dan los valores principales del tensor g para el defecto NBOHC obtenidos de la simulación.

Tabla 4.2. Valores principales de la matriz g para el defecto NBOHC.

	g_1	g_2	$\overline{g_3}$
NBOHC	1,9999	2,0098	2,08
POR	2,0013	2,0072	2,07

En las muestras medidas a ~ 90 K en las muestras Tipo I y II (I301, Q310, H102), el valor para g_2 del defecto NBOHC no puede obtenerse. Esto es debido al solapamiento que se produce con las líneas asociadas al defecto AIOHC (Figura 2.5, apartado 2.1.2). En la Figura 4.6 se muestra un espectro RPE de la muestra Q310 donde se aprecia la estructura hiperfina debida al aluminio ($I = 5/2$), cuyas líneas aparecen más estrechas que en el caso de las medidas a temperatura ambiente (Figura 4.3a). En el recuadro interior de la Figura 4.6 aparece representado el defecto NBOHC simulado a partir de los parámetros de la Tabla 4.1 y Tabla 4.2, donde la intensidad se ha normalizado a la línea del espectro. Esta comparación muestra que existe un solapamiento entre la línea del defecto AIOHC y la línea asociada a g_2 del defecto NBOHC, siendo la anchura del segundo menor. Esto dificulta estimar la contribución del defecto NBOHC, puesto que no se sabe cuánto restar al espectro. Por otro lado, la línea a bajo campo (posición g_3) del NBOHC es muy ancha y también solapa con la del AIOHC, por lo que tampoco es posible estimar la contribución del defecto NBOHC.

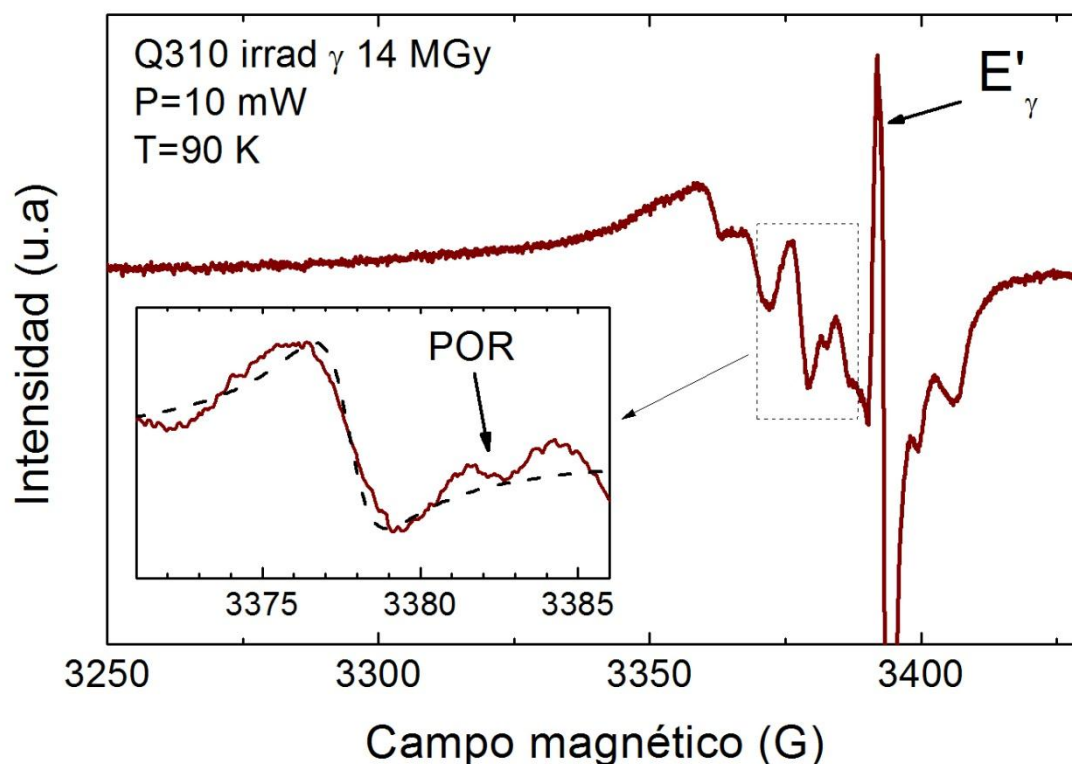


Figura 4.6. Espectro RPE registrado a 90K y a una potencia de 10 mW de la muestra Q310 irradiada γ a temperatura ambiente.

Debido al solape con el defecto NBOHC, es necesario extraer el defecto AIOHC mediante su simulación, al igual que se ha hecho con los defectos NBOHC y POR anteriormente. Sin embargo, esto resulta complicado porque requiere incluir los parámetros de hiperfina A_1 , A_2 , A_3 dados en las expresiones 3.14 y 3.15 (apartado 3.1.4) y hacer uso de sus correspondientes distribuciones que reproduzcan las variaciones en el vidrio. En este trabajo, se ha intentado la simulación de este defecto, pero todavía no se ha podido realizar un espectro satisfactorio para estimar su contribución. Además existe otro problema añadido que dificulta la simulación, también contribuye aunque débilmente el espectro del defecto H(I) (Figura 4.3) aunque aparezca débilmente en el espectro por su baja concentración.

Debido a la dificultad de hallar las contribuciones de todos los defectos a los espectros en este tipo de muestras, sólo se ha calculado aproximadamente la contribución del defecto AIOHC. Para ello, se ha restado la componente del defecto POR al espectro de la figura 4.6, que es el único defecto distinguible, y se ha utilizado el resto como patrón de defecto AIOHC con el fin de estimar su contribución en todos los espectros de muestras tipo I y II. No obstante, hay que tener en cuenta que los defectos NBOHC, E'_γ y H(I) están presentes en esa contribución, y por tanto, no se conoce su concentración.

4.1.2. Evolución en la forma de línea RPE del defecto E'_γ con la dosis de irradiación γ

Los únicos defectos que presentan variaciones en su forma de línea a lo largo de la irradiación son los defectos E'_γ , como se verá a continuación, exceptuando la muestra KS4V en la que no se aprecian dichas variaciones por ser muy débiles. Este resultado ya se ha observado en trabajos realizados anteriormente por otros autores en muestras de distinta naturaleza [13]. En el apartado 4.3.1 se expondrán los resultados de dichos autores con más detalle con el fin de aclarar los resultados obtenidos aquí.

Las líneas de RPE para el resto de defectos, no presentan variaciones en su posición a lo largo de la irradiación. Dado que son débiles y hay solapamiento en muchos espectros, no entraremos en el análisis de su forma de línea.

a) Irradiación γ a temperatura ambiente

La figura 4.7a muestra un espectro de RPE E'_γ al comienzo (0,2 MGy) y al final de la irradiación (14 MGy) para el tipo de muestra Q310. Como se puede observar, la forma de línea no cambia en todo el proceso de irradiación. Tampoco lo hace para el resto de muestras irradiadas a TA y además es prácticamente idéntica en todas ellas y para todas las dosis, exceptuando la muestra KS4V cuya forma de línea es siempre diferente a las demás como ya se indicó (suma de la contribución del defecto E'_γ y E'_δ) (Figura 4.2). En la figura 4.7b se ha superpuesto el espectro RPE obtenido para KU1 irradiado γ a ~14 MGy de dosis, con el de la figura 4.7a para comparar.

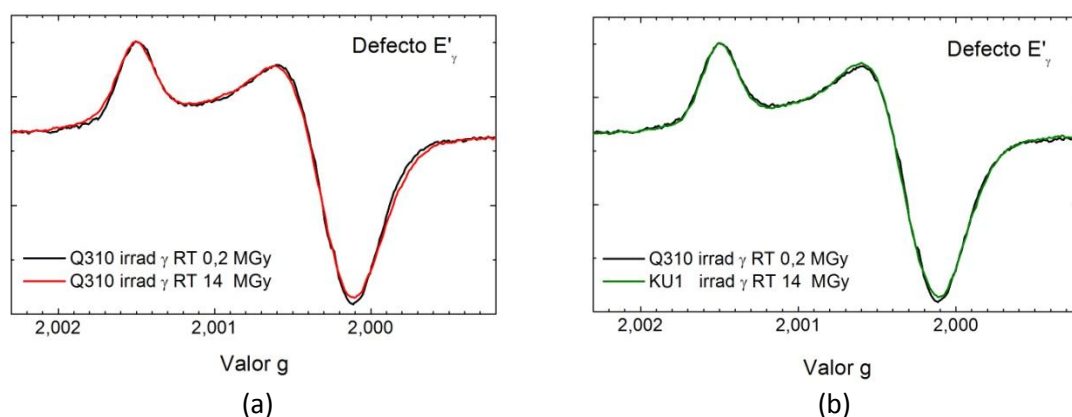


Figura 4.7. Forma de los espectros E'_γ normalizados al valor máximo de la muestra Q310 después de la primera irradiación γ a TA comparados con: a) Q310 al final de la irradiación γ a TA ; b) KU1 al final de la irradiación γ a TA.

b) Irradiación γ a 100°C y 200°C

Al contrario que en las irradiaciones a TA, las líneas del defecto E'_γ presentan variaciones apreciables a lo largo de las irradiaciones efectuadas a 100°C y 200°C. En la figura 4.8 se representa un espectro RPE de la muestra Q310 (Tipo II) irradiada γ a 100°C en la que se

observa una variación en la forma de línea del defecto a medida que aumenta la dosis de irradiación. Para observar dichas variaciones, se han normalizado todos los espectros al valor máximo que presenta la componente paralela g_3 de cada uno de ellos. Como se observa en la figura, desde el comienzo de la irradiación hasta una dosis de 0,175 MGy, la forma de línea evoluciona ligeramente hacia una forma más asimétrica que corresponde a una forma menos axial. Esto se nota sobre todo en el valor de g_2 que aumenta con la dosis de irradiación ($\Delta g_2 \approx 8 \times 10^{-5}$). Para dosis mayores que 0,175 MGy, la forma de línea no cambia apreciablemente.

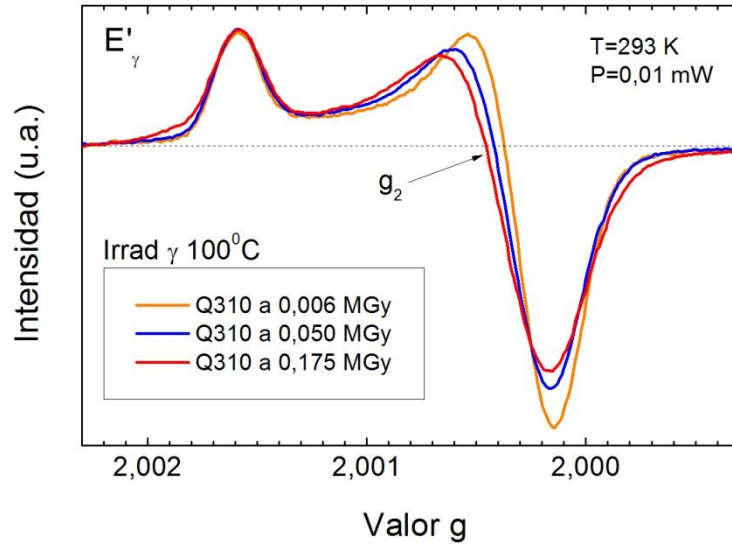


Figura 4.8. Espectros RPE pertenecientes al defecto E'_γ para la muestra Q310 irradiada γ a 100°C a tres dosis de irradiación diferentes. Se han normalizado los espectros a la intensidad en g_3 .

Para el resto de muestras, las sílices de Tipo I, II y IV (I301, Q310, H102 y S300) presentan la misma variación en la forma de línea a lo largo de la irradiación, mientras que las muestras Tipo III (KU1, S312) presentan una única forma de línea a todas las dosis y a todas las temperaturas de irradiación. A la dosis más alta de irradiación todas las muestras presentan el mismo tipo de línea. Es decir, todas las muestras presentan el mismo tipo de línea que las muestras de Tipo III a altas dosis de irradiación. Este comportamiento es típico de las irradiaciones γ y se cree que es debido a la existencia de al menos dos precursores distintos del defecto E'_γ [8, 13]. Se hablará de esto con más detalle en el apartado 4.3.1.

Para las irradiaciones γ a 200°C de temperatura se observan otra vez variaciones en la forma de línea para las muestras Tipo I, II y IV, pero en menor medida comparado con las irradiaciones a 100°C . En la figura 4.9 se aprecia dicha variación, siendo $\Delta g_2 \approx 3 \times 10^{-5}$. En este caso, a partir de 0,12 MGy, la forma de línea no cambia, dosis de irradiación parecida al valor de cambio para las irradiaciones a 100°C .

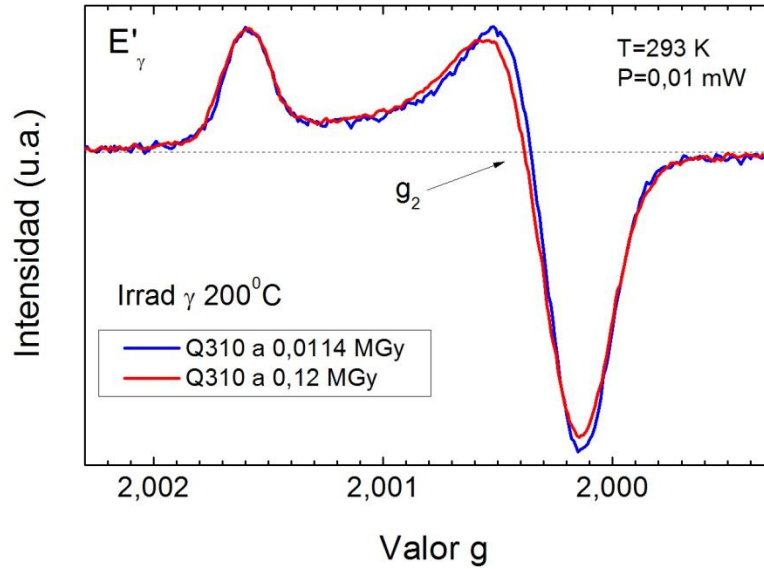


Figura 4.9. Espectros RPE perteneciente al defecto E'_{γ} para la muestra Q310 irradiada γ a 200°C a dos dosis de irradiación diferentes, normalizados como se indica en la Figura 4.8.

4.1.3. Evolución de la concentración de defectos paramagnéticos con la dosis de irradiación γ .

En el apartado 4.1.1 se vio como mediante la simulación de defectos se podía calcular la contribución de cada defecto a cada espectro RPE donde existía un solapamiento de líneas. A partir de la intensidad de cada una de estas contribuciones se calculaban las concentraciones de cada defecto comparando con el espectro del patrón Strong Pitch (expresión 3.38). En este apartado, para cada dosis de irradiación, se ha calculado la concentración de cada defecto para representar la evolución de los distintos defectos durante la irradiación.

a) Irradiación γ a temperatura ambiente

Se ha seguido la evolución con la dosis de irradiación γ a temperatura ambiente de la concentración de los defectos E'_{γ} , NBOHC, POR y AIOHC. La dosis acumulada para cada tipo de muestra fue aproximadamente de 14 MGy a esta temperatura. Aunque los defectos H(I) y H(II) también aparecen en los espectros RPE de cuarzo fundido, no se ha seguido su evolución por ser demasiado débiles para realizar su análisis.

En la figura 4.10 se representa la evolución del defecto E'_{γ} con la dosis de irradiación para todas las muestras. Los resultados para la muestra KS4V no se han incluido en este apartado porque su concentración es muy baja ($\lesssim 5 \times 10^{15}$ espines/ cm^3), y no se puede extraer un comportamiento de la evolución claro. En el resto de muestras, en general, las sílices de cuarzo fundido presentan una mayor concentración de defectos E'_{γ} que las sílices sintéticas fundidas a lo largo de todo el proceso de irradiación. En principio, estas diferencias se podrían atribuir a la

concentración de impurezas que presenta cada muestra, cuya presencia puede introducir mayor desorden en la red. De esta manera, las sílices Tipo I y II presentan mayor concentración de E'_γ por esta razón. No obstante, existen diferencias importantes entre unas muestras y otras que desechan esta explicación. Un ejemplo claro que da cuenta de ello es la muestra KU1 (origen sintético), cuya concentración de impurezas es mucho menor que en la H102 (Tipo II) (Tabla 3.2) y sin embargo, a altas dosis, ambas muestras alcanzan una concentración de defectos E'_γ comparable (figura 4.10). Como la muestra KU1 presenta la concentración más alta de grupos OH (Tabla 3.2) es razonable pensar que este comportamiento en particular está relacionado con estas características. Sin embargo, la I301, con una concentración indetectable de grupos OH (< 1 ppm) (Tabla 3.2), es la que más defectos E'_γ presenta bajo irradiación en comparación con la Q310 que presenta el mismo número de impurezas (Tabla 3.2). También, la S300 presenta una concentración muy baja de grupos OH, y sin embargo, presenta más defectos E'_γ que la S312 (figura 4.10), teniendo las dos la misma concentración de impurezas. Por tanto, la explicación de la evolución de defectos E'_γ es más compleja. En el apartado de discusión se abordará la presencia de las impurezas y los precursores de defecto asociados a las mismas.

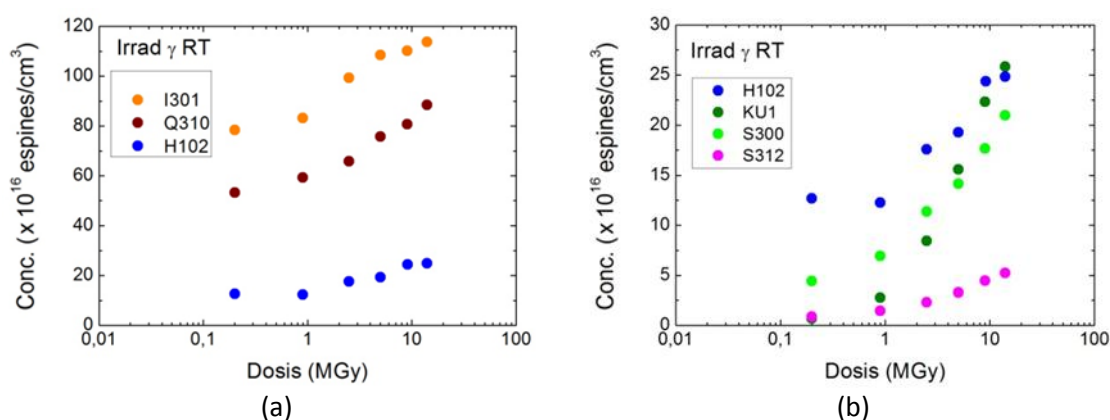


Figura 4.10. Evolución de la concentración de defectos E'_γ con la dosis de irradiación γ a TA en sílices de cuarzo fundido a), y en sílices sintéticas fundidas b). Con el fin de observar mejor las diferencias entre los tipos de sílice, se ha representado la evolución para la muestra H102 también en la figura b).

En las muestras donde se ha podido distinguir el defecto NBOHC, es decir en sílices sintéticas fundidas, la concentración más alta de este tipo de defecto durante, y al final de la irradiación (Figura 4.11b), la presenta la muestra KU1. Los centros AIOHC, que sólo se observan en las sílices de cuarzo fundido (Tipo I y II), aparecen en mayor concentración en las muestras con mayor contenido de OH al principio de la irradiación (Figura 4.11a). A dosis más altas los niveles de producción de la muestra Q310 y H102 se van igualando y la I301 empieza a mostrar este tipo de defecto.

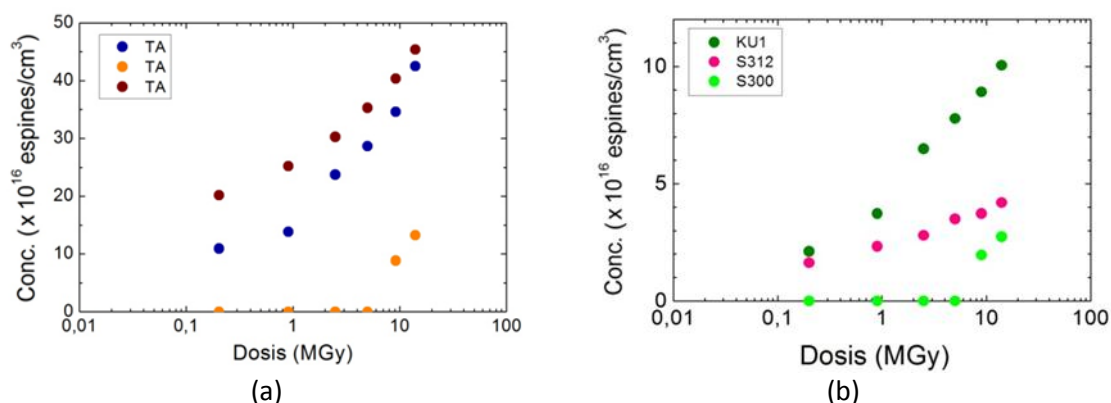


Figura 4.11. Evolución de la concentración con la dosis de irradiación γ a TA: a) de defectos AIOHC en sílices de cuarzo fundido, b) de defectos NBOHC en sílices sintéticas fundidas.

Con respecto al defecto POR, su concentración es baja en todas las muestras, exceptuando la muestra I301 en la que no se detecta este tipo de defecto. Las figuras 4.12a y 4.12b presentan la evolución con la dosis del defecto POR. En general, se observa un aumento de su concentración en todas las muestras, aunque existe mucho error en el cálculo, puesto que el número de defectos es un valor cercano al límite de detección del aparato ($\sim 10^{14}$ espines), lo que hace que el error relativo de un punto a otro sea muy grande ($> 30\%$). Cabe destacar el comportamiento para la muestras S300 y en las que este tipo de defecto sólo aparece a dosis altas.

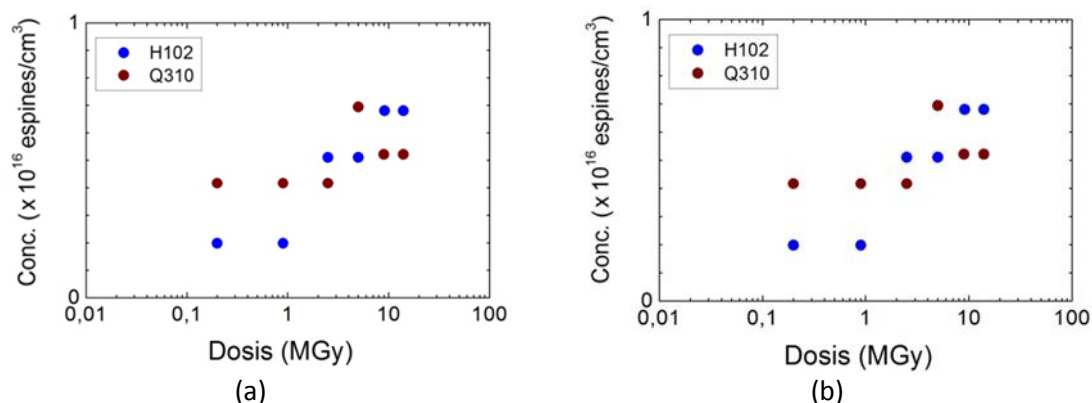


Figura 4.12. Evolución de la concentración de defectos POR con la dosis de irradiación γ a TA: a) en sílices de cuarzo fundido, b) en sílices sintéticas fundidas.

b) Irradiación γ a 100 °C y 200 °C

Se ha seguido la evolución con la dosis de irradiación γ a 100°C y 200°C de la concentración de los defectos E'_g , AIOHC, NBOHC y POR. La dosis acumulada para cada tipo de muestra fue aproximadamente de 20 MGy a esta temperatura. En la figura 4.13 aparecen los datos de evolución con la dosis para los defectos E'_g , AIOHC y NBOHC. También se han representado los datos obtenidos a temperatura ambiente para comparar. Los defectos POR no se han

representado puesto que la señal que presentan los espectros es muy débil y no se observa ningún comportamiento claro en la evolución. En general, se observa que la concentración de defectos paramagnéticos generados es menor al final de la irradiación a 200°C. La muestra que menos defectos presenta a todas las temperaturas es la S312 a altas dosis, aunque la KU1 es la que menos defectos presenta al final de la irradiación a 200°C.

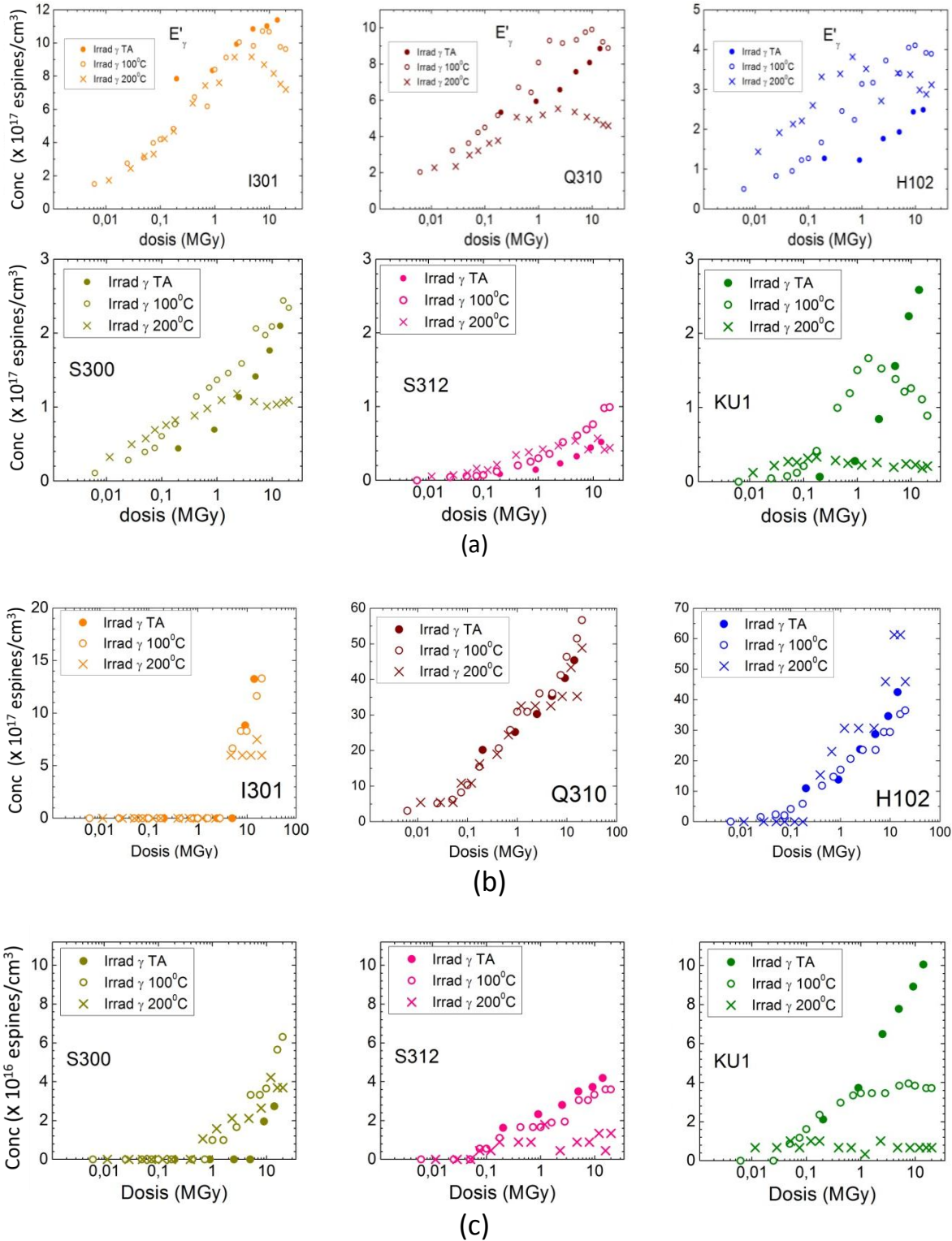


Figura 4.13. Evolución de la concentración del defecto E'γ (a), AIOHC (b) y NBOHC (c) con respecto a la dosis de irradiación γ a tres temperaturas diferentes, en sílices de cuarzo fundido.

Con respecto a la evolución del defecto E'_γ con la dosis a 100°C y 200°C , en las sílices de cuarzo fundido (I301, Q310, H102) se puede observar como desde el principio de la irradiación hasta ~ 1 MGy se aprecia una fuerte subida en la producción de defectos en los tres tipos de muestras. En las irradiaciones a temperatura ambiente, es posible que la subida ocurra a dosis más bajas de irradiación, pero no se dispone de datos a esas dosis. A dosis mayores que 1 MGy el comportamiento en los tres tipos de muestras son similares. A 100°C de irradiación podría decirse que la producción de defectos E'_γ se estabiliza, mientras que a 200°C se produce un descenso en la concentración, es decir, una aniquilación del defecto a dosis altas. Las sílices sintéticas también muestran un comportamiento de aniquilación a 100°C en la evolución del defecto E'_γ , pero en S312 y KU1 tienen lugar para dosis diferentes de las de cuarzo fundido.

Cabe destacar el comportamiento de la sílice KU1, donde la aniquilación del E'_γ no sólo ocurre a 100°C , sino también a 200°C de irradiación. Por otro lado, los ritmos de producción y las concentraciones finales varían considerablemente de una temperatura de irradiación a otra. En concreto, el ritmo de producción aumenta con la temperatura de irradiación, mientras que las concentraciones finales disminuyen como se puede observar en la figura 4.13a.

Con respecto a la evolución de los defectos ALOHC a las tres temperaturas de irradiación (Figura 13b), se observa que en las sílices Q310 y H102 se produce una fuerte subida a lo largo de todo el proceso de irradiación y que comienza a partir de una dosis > 50 kGy. En I301 este proceso comienza a una dosis > 5 MGy. Además, a todas las dosis la concentración es similar a las tres temperaturas de irradiación.

4.1.4. Espectros de absorción óptica

a) Absorción óptica en el visible y UV

Con la irradiación γ aparecen nuevas bandas en esta región para todas las muestras. En la figura 4.14 se muestra un espectro de absorción típico para la muestra S312 antes de irradiar y después de irradiar a 100°C y a una dosis de 1,6 MGy. Aunque no se va a hacer un análisis detallado de las bandas que presenta esta muestra irradiando a varias temperaturas y tampoco en el resto de sílices, cabe destacar la presencia de dos bandas en todos los tipos de sílice, excepto en KS4V, y que aparecen claramente diferenciadas en la figura 4.14 por la descomposición en gaussianas del espectro. La primera es la banda centrada a 5.8 eV asociada al defecto E'_γ [2] (Tabla 2.2). La segunda, difícilmente observada en sílices de cuarzo fundido, es la banda centrada a 4.7 eV asociada al defecto NBOHC. En otros trabajos de la literatura se ha visto que existe buena correlación de estas bandas con los resultados de RPE [1, 2].

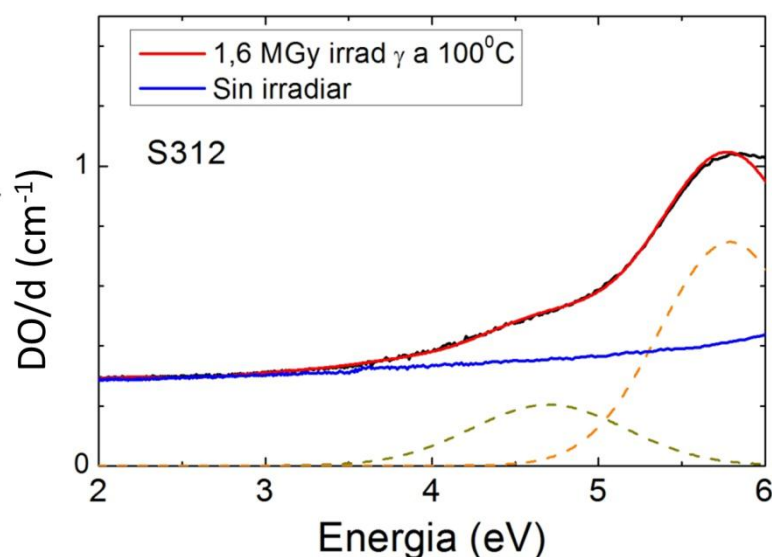


Figura 4.14. Espectro de absorción de la muestra S312 irradiada a una dosis γ de 1,6 MGy y a 100°C de temperatura. Las líneas punteadas indican la contribución de las bandas asociadas a los defectos NBOHC (4.7 eV) y E'_{γ} (5,8 eV) y la línea roja la suma de las dos. Datos obtenidos por el GMF-CIEMAT.

b) Absorción óptica en el infrarrojo

Como ya se comentó en el apartado 3.2, en los espectros de absorción en el infrarrojo, el interés se radica sobre todo en las bandas centradas a 3670 cm^{-1} y 2250 cm^{-1} , asociadas a los modos fundamentales de vibración de los grupos Si-OH [14-16] y Si-H [17], respectivamente (figura 3.10).

Con respecto al grupo SiOH, a partir de la altura en la banda centrada a 3670 cm^{-1} (Figura 3.11) se puede calcular la concentración de grupos SiOH existentes en el material [17, 18]. La Tabla 4.3 recoge los datos de concentración de Si-OH para cada muestra, calculados a partir de la ley de Beer-Lambert [2, 19]. Los resultados coinciden con los valores de fábrica para las muestras I301, H102, KS4V y S300 (apartado 3.4.1). Por el contrario, las muestras S312 y KU1, presentan entre un 20-25 % más de grupos Si-OH que los datos del fabricante y la muestra Q310 que está catalogada como “dry”, presenta la misma concentración que H102, que es tipo wet. Esto puede ser debido a que el material de partida no es lo bastante homogéneo en su composición y da lugar a variaciones en la concentración de unas zonas a otras del material.

Tabla 4.3. Valores de la concentración de grupos SiOH en los distintos tipos de muestras sin irradiar. Las concentraciones proporcionadas por el fabricante se dan entre paréntesis.

	Banda Si-OH		
	$\times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	ppm	
I301	1,6	2	(8)
Q310	128,7	165	(30)
H102	113,8	146	(150)
KU1	1033,2	1325	(1000)
KS4V	< 0,8	< 1	(<1)
S300	< 0,8	< 1	(<1)
S312	156,0	252	(200)

Después de irradiar, se observan cambios en la banda de absorción de este grupo (3670 cm^{-1}). Restando los espectros, se observan variaciones, que son distintas dependiendo del tipo de muestra y de la temperatura de irradiación. En la figura 4.15 se muestra un espectro diferencia para la muestra KU1 después de irradiar a 100°C y a una dosis de 20 MGy. En ella se aprecia como algunas partes de la banda disminuye mientras otras aumentan. Esto es debido a que algunas configuraciones de grupos OH se crean mientras que otras se destruyen. En el apartado 4.4, se analizarán con más detalle estas variaciones para el tipo de muestra KU1 irradiada a tres temperaturas distintas.

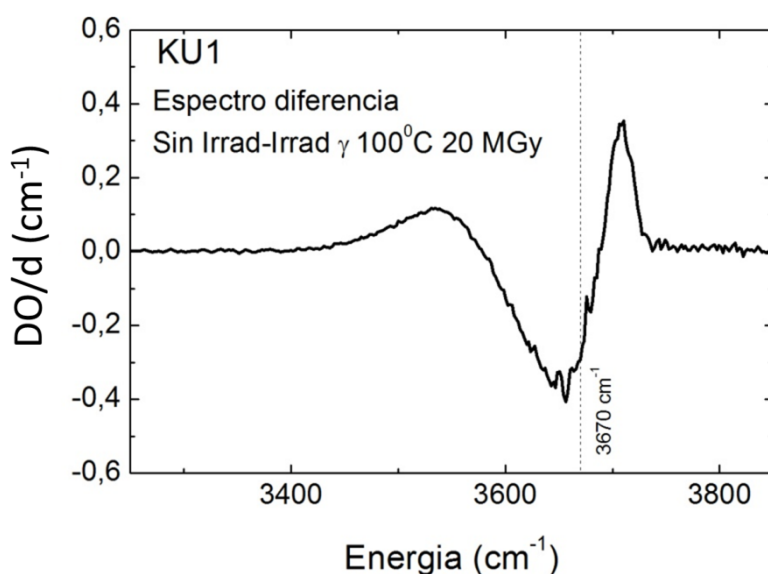


Figura 4.15. Espectro de infrarrojo diferencia del tipo de sílice KU1 irradiada γ a 100°C y con una dosis acumulada de 20 MGy. Datos proporcionados por GMF-CIEMAT.

Al contrario que ocurre con los grupos SiOH, no se puede calcular la concentración absoluta de los grupos SiH presentes en el material a partir de su banda centrada en 2250 cm^{-1} , puesto que solapan con el modo de vibración intrínseco de la red (grupo Si-O-Si) (apartado 3.2). No obstante, se pueden medir las variaciones en dicha banda después de la irradiación. En la

figura 4.16 se muestra el espectro diferencia para el tipo de sílice I301 después de someter a la muestra a 20 MGy de irradiación a 100°C. En ella se distingue cómo la intensidad de la banda ha disminuido debido a la destrucción de estos grupos.

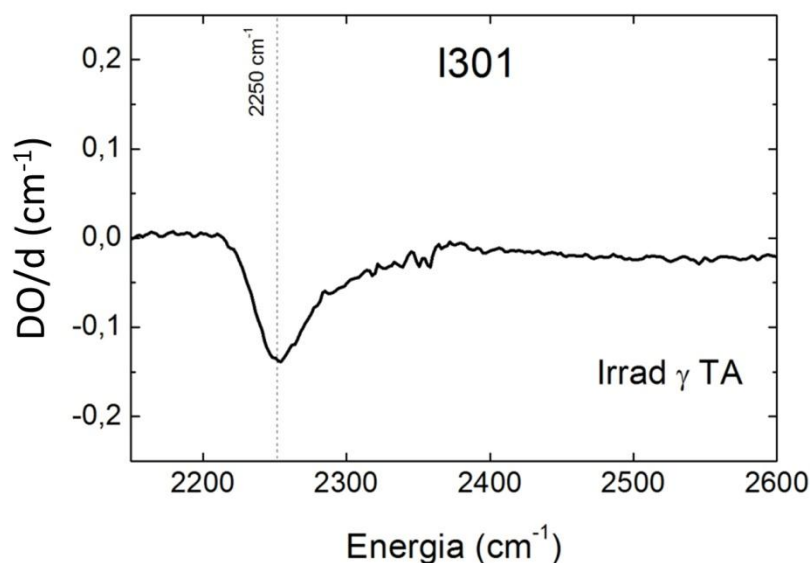


Figura 4.16. Espectro de infrarrojo diferencia del tipo de sílice I301 irradiada γ a 100°C y con una dosis acumulada de 20 MGy. Datos proporcionados por el CIEMAT.

Sólo las sílices de cuarzo fundido (I301, Q310 y H102) presentan estas variaciones en la banda a 2250 cm^{-1} con la irradiación, por tanto, en todas ellas se destruyen grupos SiH. A partir de la altura de la banda y la expresión 3.26 se ha estimado la concentración de grupos SiH que se destruyen. Los valores de las variaciones que se producen en las irradiaciones a las tres temperaturas se dan en la Tabla 4.4. Entre estos tres tipos de sílice cabe destacar la muestra I301 cuya variación en la concentración de SiH es superior al resto de muestras y además aumenta con la temperatura de irradiación.

Tabla 4.4. Disminución de la concentración de grupos SiH en las sílices de Tipo I y II a las tres temperaturas de irradiación y con una dosis acumulada de 20 MGy. El error en la concentración es de 10^{17} cm^{-3}

	Conc(sin irradiar)-Conc (Máxima dosis)		
	TA	100°C	200°C
	$10^{17} \times \text{cm}^{-3}$		
I301	-19	-20	-21
Q310	-8	-9	-8
H102	-4	-4	-4

4.2. Tratamientos térmicos posteriores a la irradiación γ

En el capítulo 3 se mencionó que los tratamientos térmicos se realizaron solamente en las muestras irradiadas γ a 100°C y 200°C. No obstante, se utilizarán algunos resultados RPE obtenidos de irradiaciones a TA, que ya aparecen publicados en otro trabajo anterior a este [1].

Por simplicidad y para no confundir la temperatura de irradiación con la temperatura de los tratamientos térmicos, se usará una nomenclatura para las muestras que incluye la temperatura de irradiación. De esta manera las muestras KU1 irradiadas γ a temperatura ambiente, 100°C y 200°C se nombran como, KU1/ γ -TA, KU1/ γ -100 y KU1/ γ -200, respectivamente.

4.2.1. Evolución de la forma de línea RPE del defecto E'_γ con la temperatura de blanqueo

En el apartado 4.1.2 se mencionó que, a una temperatura concreta de irradiación, todos los espectros RPE del defecto E'_γ , para las sílices Tipo I, II y IV, evolucionaban hacia una forma de línea menos axial al aumentar la dosis. Además, esta forma de línea a la que evolucionan coincide con la que muestran las sílices Tipo IV en todo el proceso de irradiación. Por otro lado, para cada temperatura de irradiación el perfil de línea cambiaba, siendo más simétrica (más axial) conforme se irradiaba a mayor temperatura.

Durante los tratamientos térmicos el proceso se invierte a medida que calentamos la muestra, es decir, el tipo de línea evoluciona hacia una forma más axial. Este fenómeno se observa en todas las muestras incluyendo la KU1 y S312 donde no se observaban cambios al aumentar la dosis de irradiación. En la figura 4.17 se han representado los espectros RPE pertenecientes al defecto E'_γ para las muestras Q310/ γ -200 y KU1/ γ -100 al comienzo del tratamiento y a dos temperaturas diferentes del tratamiento para observar dichas variaciones.

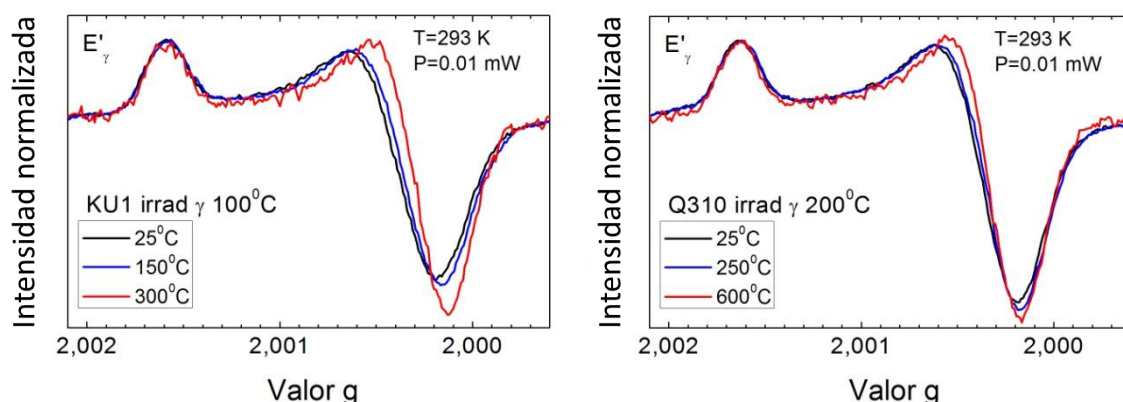


Figura 4.17. Evolución en la forma de línea con los tratamientos térmicos del defecto E'_γ para los tipos de sílice Q310/ γ -200 y KU1/ γ -100.

Por otro lado, como puede observarse de la Figura 4.17, el cambio en la forma de línea durante el tratamiento térmico se produce a una temperatura más alta a la cual fueron irradiadas. De esta manera, hasta que no se llega a 150°C de tratamiento térmico, los espectros de las sílices γ -100 no comienzan a cambiar, mientras que para las sílices γ -200 el cambio de forma de línea se observa a partir de 250°C.

Cabe destacar que para cada tipo de irradiación (sílices γ -100 ó γ -200), todas las formas de línea evolucionan de la misma manera independientemente del tipo de muestra que se emplee para cada tratamiento.

4.2.2. Evolución de la concentración de defectos con la temperatura de blanqueo térmico.

En el apartado 3.4.2 se comentó que el estudio de estabilidad térmica mediante absorción óptica y RPE en este tipo de muestras irradiadas con rayos γ a temperatura ambiente, ya se realizó en otro trabajo de tesis [1]. De ese estudio se obtuvieron los siguientes resultados referentes a la aniquilación de los centros E'_{γ} :

- La aniquilación o blanqueo de los centros E'_{γ} tiene lugar a distintas temperaturas dependiendo de la concentración de grupos OH de cada muestra. Cuanto mayor es la concentración de grupos OH menor es la temperatura a la que se aniquilaban los centros.
- Los defectos E'_{γ} y NBOHC se aniquilan a la misma temperatura en las sílices sintéticas fundidas. Se observó que las concentraciones de los dos defectos evolucionaban con la temperatura de blanqueo de la misma manera en la muestra KU1, manteniendo una buena correlación entre sí.
- La forma de las curvas de evolución de la concentración de centros E'_{γ} con la temperatura sugiere la existencia de dos procesos de aniquilación térmica distintos que ocurren a temperaturas distintas y en todas las muestras, exceptuando la muestra KU1, donde sólo ocurre un mecanismo.

No obstante, hay que mencionar que en este trabajo anterior, no se obtuvieron resultados del blanqueo térmico de los defectos POR y NBOHC medidos por RPE para muestras irradiadas γ a TA, puesto que no se realizaron medidas a baja temperatura, condiciones experimentales necesarias para observar con detalle estos defectos (apartado 3.4.3). Por tanto, no se tienen resultados de evolución de estos centros obtenidos mediante irradiación γ a TA, con la temperatura de blanqueo para poder comparar con los obtenidos del trabajo actual mediante irradiación γ a 100°C y 200°C.

En la Figura 4.18 se dan los resultados obtenidos en este trabajo de los tratamientos térmicos llevados a cabo en las muestras irradiadas γ a 100°C y 200°C (defectos E'_{γ} , AIOHC y NBOHC).

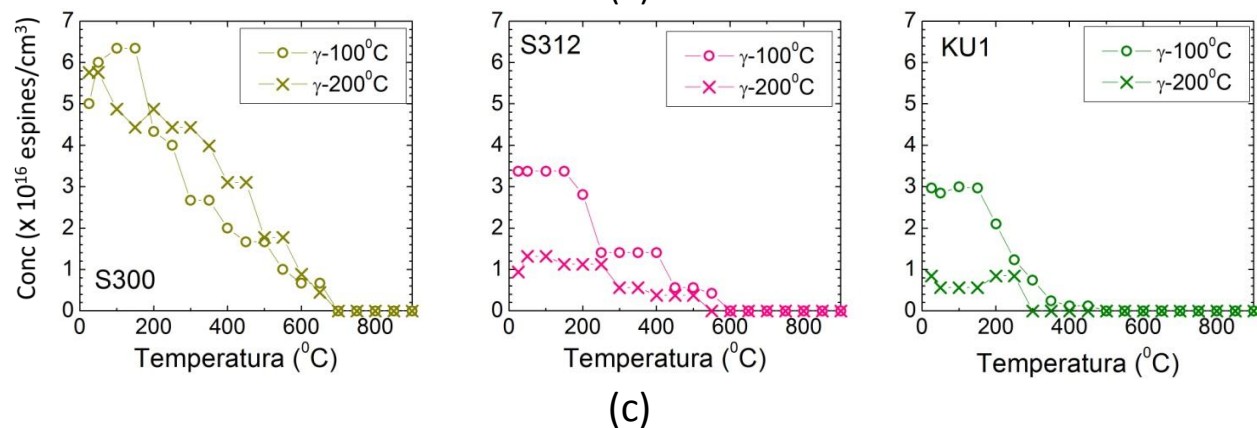
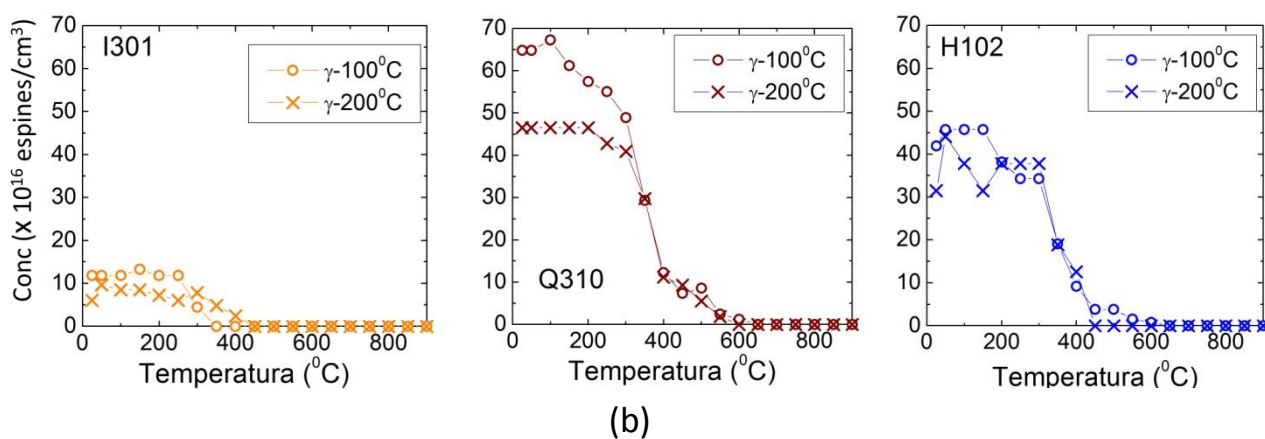
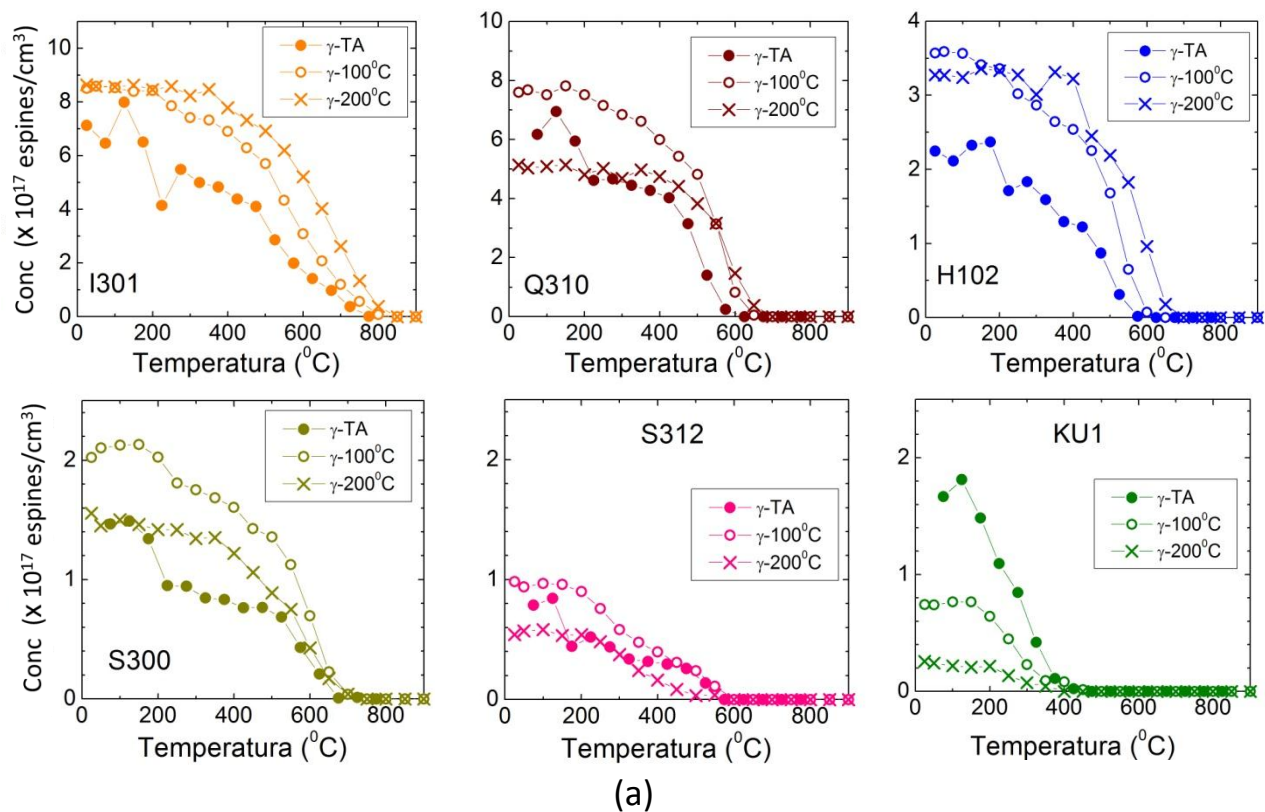


Figura 4.18. Evolución de la concentración de defectos E'_γ con los tratamientos térmicos para todos los tipos de muestras irradiadas γ a 100 $^{\circ}\text{C}$ y 200 $^{\circ}\text{C}$, con una dosis acumulada de 20 MGy.

En la Figura 4.18a, se observa un comportamiento del defecto E'_γ similar al de las irradiaciones a TA durante el blanqueo [1]. Además, se observa que en los tipos de sílice con mayor contenido de grupos OH, la aniquilación de este defecto ocurre a temperaturas más bajas (Figura 4.18a), coincidiendo también con los resultados de las irradiaciones a TA [1].

Con respecto a los centros de oxígeno, se observa un comportamiento similar del centro ALOHC durante el blanqueo en las muestras Q310 y H102 (Figura 4.18b). Con respecto a los centros NBOHC, el comportamiento es diferente en los tres tipos de muestras (Figura 4.18c). Cabe destacar que la aniquilación de este defecto ocurre a temperaturas más bajas en KU1.

Aunque la concentración del defectos POR sea muy baja en las irradiaciones γ a 100°C y 200°C , se puede observar un aumento de su concentración con la temperatura de blanqueo en todas las muestras γ -100, exceptuando I301 (figura 4.19). Este aumento ocurre a partir de 200°C hasta alcanzar su máximo en torno a 400°C . Dicho comportamiento se debe a la difusión de oxígeno atómico en la muestra que reacciona con los centros NBOHC para formar POR (expresión 2.25). Cabe destacar el resultado obtenido para la muestra S312, donde se crea más cantidad de POR mediante esta reacción.

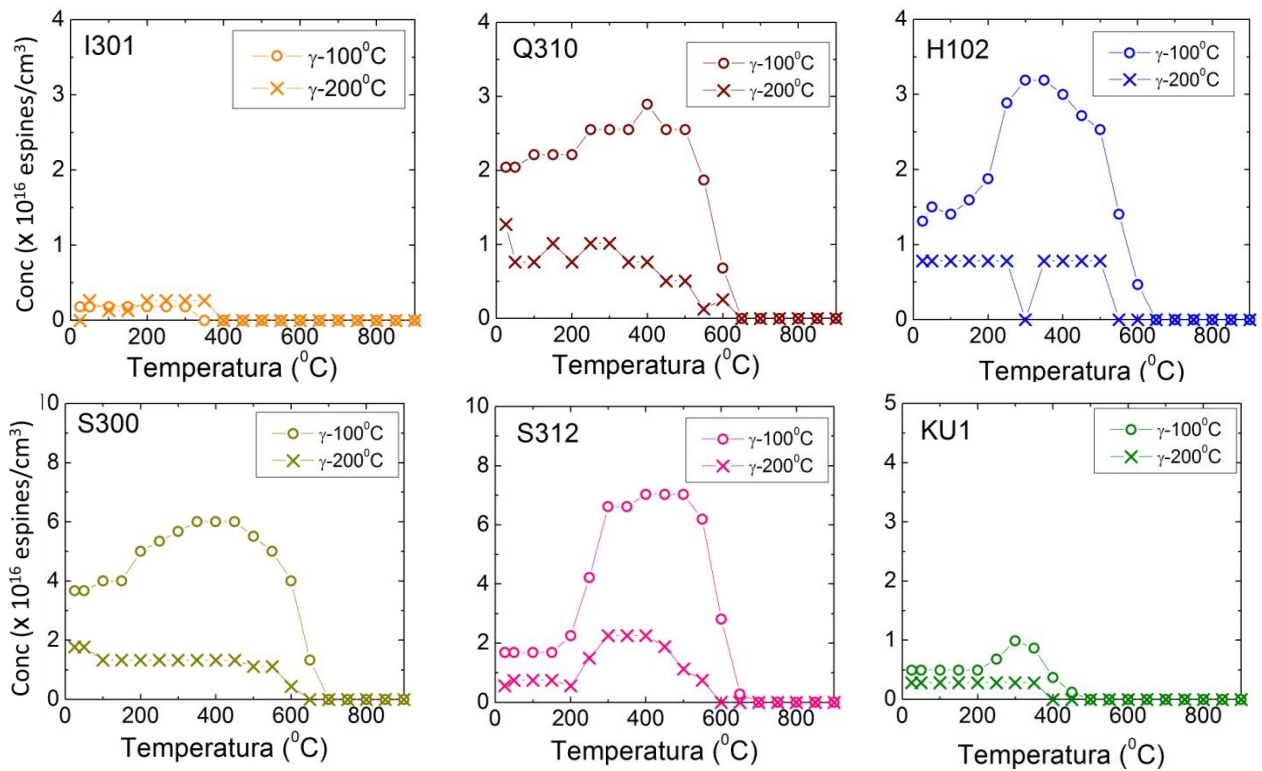


Figura 4.19. Evolución de la concentración de los defectos E'_γ , NBOHC y POR con el tratamiento térmico para el tipo de sílice S312/ γ -100, con una dosis acumulada de 20 MGy.

4.3. Análisis y discusión.

4.3.1. Evolución de la forma de línea RPE del defecto E'_γ con la irradiación γ .

En el apartado 2.3.1 se mencionó que una de las causas por las que el modelo de vacante de oxígeno que atrapa un hueco (modelo del defecto E'_1 en cuarzo) no se asigne al defecto E'_γ , es la observación de dos perfiles de línea de RPE diferentes para este defecto en α -SiO₂ para dosis altas o bajas. Esto hace dudar de la propuesta de Griscom para la estructura del defecto E'_γ , que consiste en una vacante de oxígeno que atrapa un hueco [2, 4, 20]. Agnello, denomina a estas dos formas de línea como L1 y L2 [8, 13]. La forma de línea L1 aparece a bajas dosis < 10 kGy y se observa en sílices de cuarzo fundido, es decir, muestras Tipo I y II (“wet” y “dry”), y en sílices sintéticas fundidas Tipo IV, (“dry”). En su trabajo observa que, a medida que aumenta la dosis, la forma de línea evoluciona a la forma de línea L2, que permanece invariante a dosis > 100 kGy y se da en todos los tipos de α -SiO₂. En muestras Tipo III (“wet”) sólo observa la forma de línea L2 y además aparece a dosis mayores > 200 kGy. La figura 4.20 muestra los resultados obtenidos por este autor [13] donde L1 muestra una simetría del defecto más axial que L2, sobre todo porque se aprecia un desplazamiento de g_2 hacia valores mayores. Con el fin de medir dichas variaciones en la forma de línea, Agnello hace coincidir todos los espectros al mismo valor principal g_3 y mide la variaciones que se producen en g_1 y g_2 . Para la línea L1 (0,5 kGy), obtiene $\Delta g_{3,2} = g_3 - g_2 \approx 0,00124$ y $\Delta g_{3,1} = g_3 - g_1 \approx 0,00147$, mientras que para la línea L2 (5000 kGy), obtiene $\Delta g_{3,2} = g_3 - g_2 \approx 0,00115$ y $\Delta g_{3,1} = g_3 - g_1 \approx 0,00142$. Con este análisis, concluye que la razón de que posean estructuras diferentes es que existen dos variantes del defecto E'_γ con estructura ligeramente diferente, que se generan a partir de precursores diferentes [8].

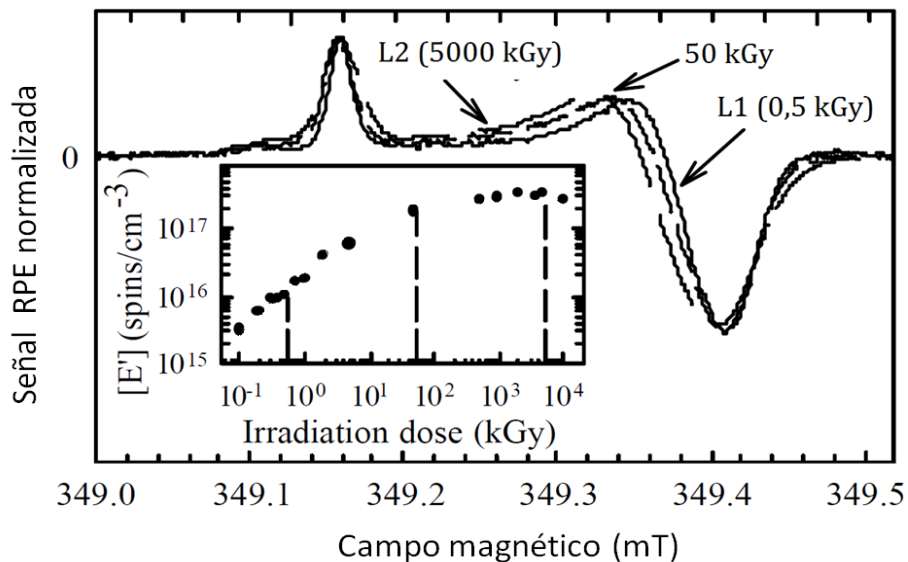


Figura 4.20. Espectros RPE del defecto E'_γ para el tipo de sílice I301, registrados a tres dosis de irradiación γ , a temperatura ambiente y a una potencia de 10^{-3} mW. Los espectros han sido normalizados a la amplitud del primer máximo. El recuadro interior muestra la evolución en la

concentración del defecto con la irradiación y las líneas discontinuas las dosis a las que fueron registrados. Figura adaptada de la referencia [13].

Posteriormente, variaciones en el doblete debido a la interacción hiperfina con el ^{29}Si [21] y en la posición de la banda óptica de absorción centrada a 5.8 eV [22] asignada a este defecto [23-25], han mostrado una clara correlación con estas dos variantes corroborando la existencia de dos tipos de E'_γ ligeramente distintos en su estructura, debido a que provienen de dos precursores diferentes.

Por otro lado, después de las irradiaciones, Agnello ha observado como el tipo de línea L2 evoluciona al tipo de línea L1 cuando se somete a todas las muestras a tratamientos térmicos en un rango de temperaturas de entre 370 K ($\sim 97^\circ\text{C}$) y 460 K (187°C) [22]. Estas variaciones ocurren sin observar cambios en las concentraciones de los defectos en cada muestra, lo que sugiere que este comportamiento es intrínseco del defecto y lo atribuye a una relajación estructural del defecto hacia a un estado de mínima energía por efecto del calentamiento.

Con respecto a los resultados obtenidos en este trabajo para la forma de línea en las irradiaciones γ a TA (apartado 4.1.2a), se observa que el perfil de línea no cambia a lo largo de la irradiación para ninguna muestra (figura 4.7). Los valores principales del tensor g indican que el tipo de línea es L2, ya que los valores obtenidos, $\Delta g_{3,2} \approx 0,00110$ y $\Delta g_{3,1} \approx 0,00139$, son cercanos a los obtenidos por Agnello [13]. El tipo L1 no se observa. Esto es debido a que la dosis inicial a la que se midieron las muestras fue de ~ 200 kGy, un orden de magnitud mayor que la dosis a partir de la cual se empieza sólo a observar la línea L2 (10 kGy) [13].

Sin embargo, en las irradiaciones a 100°C y 200°C realizadas desde menores dosis de irradiación, sí se pudieron observar variaciones en la forma de línea para todas las muestras excepto KU1 y S312 (Tipo IV), (apartado 4.1.2b). En la Tabla 4.5 aparece un resumen de todos los valores $\Delta g_{3,2}$ y $\Delta g_{3,1}$ obtenidos a las tres temperaturas de irradiación, comunes a la muestra S300 (Tipo IV) y sílices de cuarzo fundido (Tipo I y II), junto con los valores obtenidos por Agnello [22]. De esta tabla se observa que a la temperatura de 100°C y una dosis de 6,2 kGy, se obtienen valores Δg similares a los obtenidos por Agnello para la forma de línea L1 y a una dosis $\geq 0,175$ MGy valores similares a L2. Por otro lado, a la temperatura de 200°C y a la dosis de 0,12 MGy, se obtienen valores casi iguales a los de L1, pero a dosis mayores la identificación con L1 ó L2 no queda clara.

Tabla 4.5. Valores de las variaciones en los valores principales de la matriz g para el defecto E'_γ , obtenidos para las sílices de tipo I, II y IV en este trabajo, junto con los obtenidos por Agnello en ref [22].

	γ -TA (Agnello) [22]	γ -TA	γ - 100°C		γ - 200°C	
Dosis (MGy)		$\geq 0,2$	$\leq 0,01$	$\geq 0,18$	$\leq 0,01$	$\geq 0,12$
L1 $\begin{cases} \Delta g_{3,2} \\ \Delta g_{3,1} \end{cases}$	0,00124		0,0123		0,00126	\uparrow 0,00120 0,00144 \downarrow
	0,00147		0,00145		0,00146	
L2 $\begin{cases} \Delta g_{3,2} \\ \Delta g_{3,1} \end{cases}$	0,00115	0,00110		0,00113		
	0,00142	0,00139		0,00141		

Si se tiene en cuenta el efecto de la temperatura, la falta de identificación de las líneas con las estructuras L1 y L2 de la irradiación a 200°C a dosis $\geq 0,12$ quedaría justificado por efecto de la relajación estructural que se produce debido al calentamiento, que hace que los tipos de defecto E'_γ asociados a L2 vayan adoptando el estado de mínima energía L1 durante la irradiación [22]. Incluso a 100°C también se produce este efecto, como se puede observar en las pequeñas diferencias de Δg con la irradiación a TA (Tabla 4.5). En la figura 4.21 se representan con mayor claridad estas diferencias en los espectros RPE de la muestra Q310 irradiada a dosis $\geq 0,2$ MGy para las tres temperaturas de irradiación.

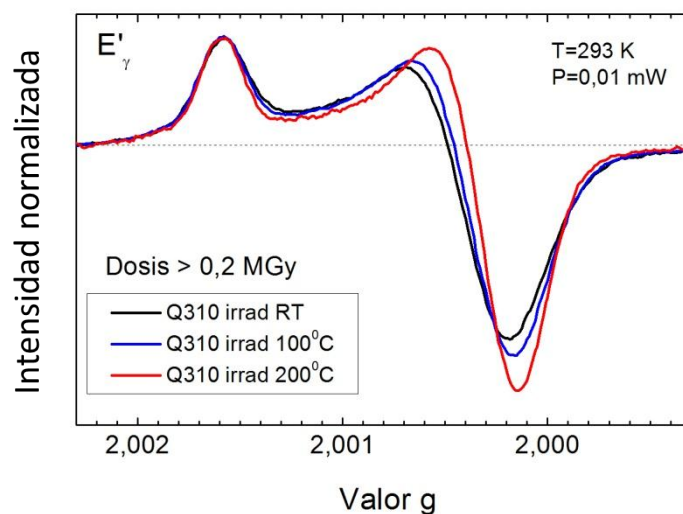


Figura 4.21. Espectros RPE del defecto E'_γ para la muestra Q310 irradiada γ a tres temperaturas diferentes y a dosis $\geq 0,2$ MGy.

Por tanto, mediante la evolución de forma de línea durante la irradiación, se puede concluir que hay dos variantes de defecto E'_γ que provienen de sitios de precursor diferentes para las sílices Tipo I y II (I301, Q310, H102) y Tipo IV (S300) de este trabajo, que aparecen con la irradiación γ , independientemente de la temperatura de irradiación.

4.3.2. Evolución de la forma de línea RPE del defecto E'_γ con los tratamientos térmicos.

La evolución de la forma de línea RPE hacia una estructura más axial, observada para el defecto E'_γ en todos los tratamientos térmicos también quedaría explicada con la relajación estructural del defecto producida por efecto de la temperatura [22]. Este comportamiento intrínseco del defecto hace que las líneas evolucionen de la misma manera independientemente de la naturaleza de la muestra y de la temperatura de irradiación, como ya se observó en el apartado 4.3.1. Además, también explicaría por qué las temperaturas a las que se producen variaciones en la forma de línea (apartado 4.2.1) no coinciden en general, con

las temperaturas a las cuales disminuye la concentración durante el proceso de blanqueo (Figura 4.19).

Al comienzo de los tratamientos, las estructuras de línea del E'_γ varían dependiendo de la temperatura a la que se irradiaron las muestras, puesto que se produce una relajación estructural del defecto durante el proceso de irradiación (figura 4.21) a esa temperatura (apartado 4.3.1). Cuando se alcanza una temperatura de blanqueo de 550°C , la forma de línea ha evolucionado a una forma más axial en todas las muestras (γ - 100°C y γ - 200°C), y no cambia a partir de esta temperatura, exceptuando la muestra KU1 donde ya no se detecta el defecto E'_γ . Como se hizo en el apartado anterior, se han calculado los valores $\Delta g_{3,2}$ y $\Delta g_{3,1}$ obtenidos a esa temperatura. Estos valores aparecen en la Tabla 4.6, junto con los obtenidos para la estructura L1 y L2 obtenidas por Agnello [22]. La similitud de los resultados con los valores de L1 indican que el defecto E'_γ recupera su forma más axial a la temperatura de blanqueo de 550°C .

Tabla 4.6. Variaciones en los valores principales del tensor g para el defecto E'_γ , obtenidos para las sílices de tipo I, II y IV en el blanqueo térmico, junto con los obtenidos en ref [22]

γ -TA (Agnello) [22]		γ - 100°C	γ - 200°C
		Temperatura de blanqueo	
		550°C	
L1 $\begin{cases} \Delta g_{3,2} \\ \Delta g_{3,1} \end{cases}$	$\Delta g_{3,2}$	0,00124	0,0125
	$\Delta g_{3,1}$	0,00147	0,00126
L2 $\begin{cases} \Delta g_{3,2} \\ \Delta g_{3,1} \end{cases}$	$\Delta g_{3,2}$	0,00147	0,00146
	$\Delta g_{3,1}$	0,00115	-
		0,00142	-

Cabe destacar, que en la muestra KU1 la aniquilación se produce a una temperatura de 400°C . Sin embargo, la forma de línea a la temperatura anterior del tratamiento (350°C) es similar al resto de muestras a esa temperatura. Esto coincide con la idea de que el cambio de forma en la línea no tenga que ver con el mecanismo de aniquilación, sino con un comportamiento intrínseco del defecto con la temperatura como apunta Agnello [22].

También es razonable que los cambios de línea no ocurran hasta alcanzar una temperatura de tratamiento superior a la que fueron sometidas durante la irradiación como el observado en la figura 4.17 (apartado 4.2.1). Esto es debido a que el defecto ha experimentado su relajación durante el proceso de irradiación y hasta que no se alcanza una temperatura superior el tipo de estructura no cambia.

Llegados a este punto, es interesante ver si la relajación en el tratamiento térmico es similar a la que se produce con la irradiación a la misma temperatura. En la figura 4.22 se ha representado la evolución del espectro perteneciente al defecto E'_γ con la temperatura de blanqueo entre 100°C y 250°C para la muestra H102/ γ -100, junto con el espectro justo después de irradiar para H102/ γ -200 y a una dosis acumulada de 20 MGy. En ella se observa como la forma de línea después del tratamiento a 200°C es igual a la que se observa justo al final de la

irradiación γ -200°C, donde el defecto se somete a esa temperatura en un intervalo de tiempo de ~ 86 días, tiempo necesario para alcanzar una dosis de 20 MGy. Este fenómeno ocurre en todas las muestras.

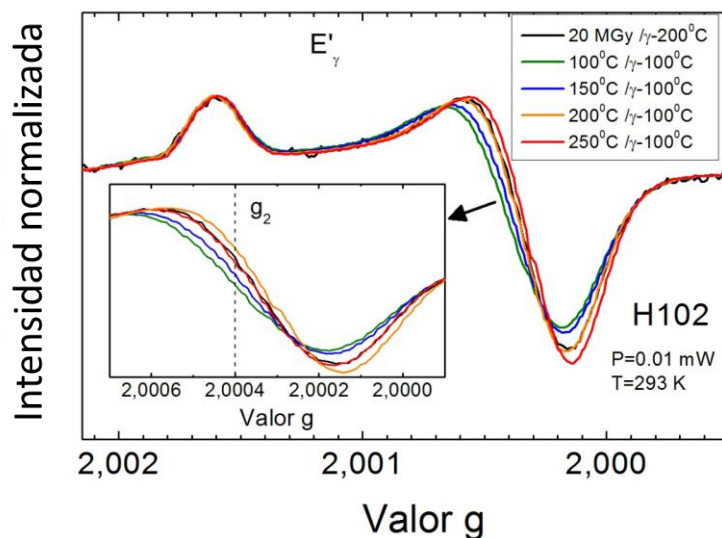


Figura 4.22. Espectros RPE del defecto E'_γ de la muestra H102/ γ -200 al final de las irradiaciones a 200°C (línea negra), junto con los espectros RPE del defecto E'_γ obtenidos en el tratamiento térmico de H102/ γ -100.

Todo lo anterior indica que, a una temperatura determinada, la relajación estructural del defecto E'_γ ocurre en un intervalo de tiempo igual o menor comparado con el tiempo de cada etapa del tratamiento (10 min.) y parece ser independiente de si se está sometiendo la muestra a irradiación o no. No obstante, para confirmar esta idea sería necesario someter a la muestra a tratamientos térmicos durante tiempos más largos y sin irradiación.

4.3.3. Evolución de la concentración de defectos paramagnéticos con la irradiación γ a temperatura ambiente

De las gráficas de evolución de defectos paramagnéticos en función de la dosis (apartado 4.1.3) se pueden estudiar sus cinéticas de producción. Esto permite obtener información sobre los mecanismos de creación y aniquilación que tienen lugar durante la irradiación para cada defecto, y por tanto, sobre los posibles precursores que puedan dar lugar a los defectos que se producen en α -SiO₂.

El método más común para estudiar estas cinéticas es hacer uso de modelos matemáticos, que describen estos procesos. En concreto, para analizar la evolución de defectos paramagnéticos de este trabajo (E' , NBOHC y AlOHC) con la dosis de irradiación γ , a TA se ha utilizado una simplificación del modelo de Maskhov [26]. Este modelo parte de unas ecuaciones diferenciales que representan la cinética de creación de defectos a partir de precursores existentes en el material. Con respecto al defecto POR, se han intentado analizar los datos de

evolución, pero los resultados no son satisfactorios debido a la baja precisión que presentan los valores de las concentraciones, como ya se comentó en el apartado 4.1.3.

Según el modelo de Maskhov [26] la radiación crea defectos paramagnéticos en la red con una probabilidad relativa dada por unidad de dosis. Este proceso se denomina *irreversible* a temperatura ambiente, es decir, no existe el proceso inverso durante la irradiación. Además, se asume otro proceso a partir de precursores en el material. Esta interacción con los precursores es *reversible* y está descrita por dos constantes de probabilidad que describen la conversión entre defectos y precursores (ritmos de producción). El modelo del proceso reversible queda descrito por el siguiente esquema:



donde N y N' son las concentraciones de precursores y de defectos paramagnéticos, respectivamente, y a' , b' son los ritmos respectivos de conversión de precursores a defectos y viceversa. El proceso descrito por 4.1 es dependiente del tiempo t , y por tanto, dependiente de la dosis de irradiación D , donde $D = qt$, y q es la tasa de irradiación gamma característica de la fuente. La variación de la concentración de precursores y de defectos con la dosis de irradiación se expresa mediante las ecuaciones diferenciales siguientes:

$$\frac{dN}{dD} = -a'N_p + b'N' \quad (4.2a)$$

$$\frac{dN'}{dD} = a'N_p - b'N' \quad (4.2b)$$

Los ritmos de conversión pueden depender del tiempo, en cuyo caso, habría que utilizar exponentes fraccionales en estos ritmos ($a'D \rightarrow (a'D)^\beta$ siendo $0 < \beta \leq 1$). Estos exponentes describen otros procesos físicos que ocurren en los materiales amorfos [26, 27] pero por simplicidad se escoge $\beta=1$ para este trabajo. Si se parte de una concentración inicial de precursores N_0 , y una concentración inicial de defectos paramagnéticos $N'(0) = 0$, la solución del sistema de ecuaciones diferenciales queda como:

$$N'(D) = \frac{a'}{a' + b'} N_0 \{1 - e^{-(a'+b')D}\} \quad (4.3)$$

y cuando D tiende a ∞ :

$$N'(\infty) = \frac{a'}{a' + b'} N_0 = N_{sat} \quad (4.4)$$

La expresión (4.4) muestra que la concentración de defectos paramagnéticos creados tiende a un valor de saturación N_{sat} con la dosis, y que depende de los ritmos de conversión a' y b' , y

del concentración de precursores iniciales N_0 . Este valor de saturación representa la concentración de defectos paramagnéticos cuando se alcanza el equilibrio o valor de saturación.

Experimentalmente, la evolución de la concentración con la dosis de irradiación se puede ajustar bien empleando sólo dos parámetros, según la expresión simplificada de Maskhov:

$$N'(D) = N_{p0} \{1 - \exp(-aD)\} \quad (4.5)$$

Comparando esta ley con (4.3) y teniendo en cuenta (4.4), el exponente $a = a' + b'$ y el parámetro $N_{p0} = N_{sat}$. Debido a esto, no se pueden obtener de forma independiente los valores a' , b' y N_0 . Por tanto, el parámetro N_{p0} puede ser entendido como la concentración efectiva de precursores que dan lugar a defectos paramagnéticos N' estables (netos). En lo sucesivo se analizarán los datos mediante esta interpretación de Maskhov simplificada.

a) Ajustes para el defecto E'_γ

A partir de la expresión 4.5, se han obtenido las curvas de ajuste a los datos experimentales de evolución del defecto E'_γ para todas las muestras, exceptuando la muestra KS4V, cuya concentración de defectos producidos por irradiación es tan baja y su comportamiento tan distinto de las demás muestras, que el modelo no ha servido para explicar la evolución para el defecto E' (E'_γ y E'_δ son los únicos defectos observados en esta muestra mediante RPE). La figura 4.23 muestra las curvas de ajuste a partir de la expresión 4.5, por el método de mínimos cuadrados. La Tabla 4.7 muestra los parámetros de ajuste junto con los coeficientes de correlación. El parámetro N_{p0} se ha nombrado como N_{E0} , representando la concentración de precursores efectivos del defecto E'_γ .

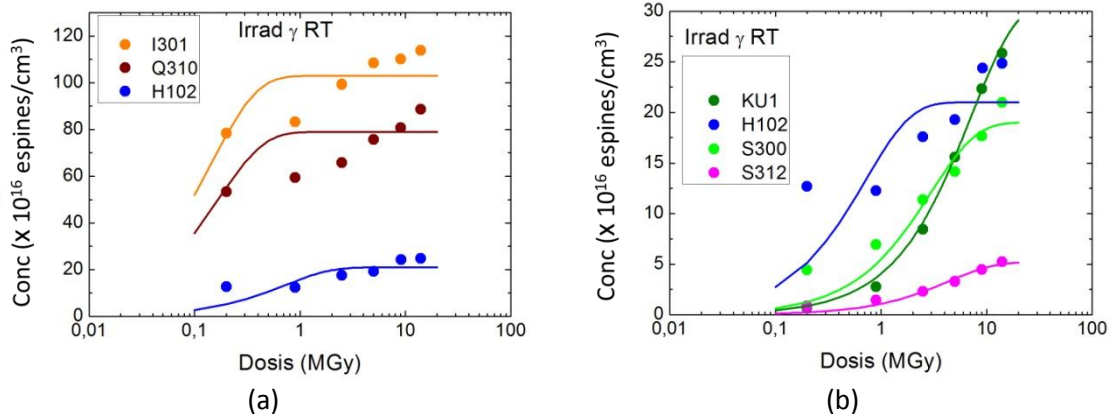


Figura 4.23. Ajuste de la concentración de defectos E'_γ con la dosis de irradiación en todos los tipos de sílice usando la expresión (4.5).

Tabla 4.7. Parámetros obtenidos del ajuste de la Figura 4.23

	N_{E0}	a_E	R^2
	$10^{16} \times (\text{espines/cm}^3)$	MGy^{-1}	
I301	103 ± 5	7 ± 2	0,9901
Q310	74 ± 5	6 ± 3	0,9827
H102	21 ± 2	$1,4 \pm 0,8$	0,9548
KU1	31 ± 1	$0,14 \pm 0,01$	0,9990
S300	19 ± 2	$0,34 \pm 0,09$	0,9828
S312	$0,23 \pm 0,05$	$5,2 \pm 0,5$	0,9885

A pesar de que el coeficiente de determinación R^2 sea próximo a la unidad, los ajustes son una mala aproximación para todas las muestras, exceptuando la muestra KU1. Aparte de la estimación visual, el error que presenta el parámetro de ritmo a_E , es de más del 20 %, llegando hasta el 57% en la muestra H102. Al contrario, para la muestra KU1 el error de este parámetro presenta el porcentaje más bajo de todos los ajustes ($\sim 7\%$).

El ajuste mejora apreciablemente cuando se introduce un parámetro constante N_{Ei} en la expresión (4.5), quedando de esta manera como:

$$N_E'(D) = N_{Ei} + N_{E0} \{1 - \exp(-a_E D)\} \quad (4.6)$$

En la figura 4.24 se muestra el ajuste a los puntos experimentales anteriores para esta nueva expresión y en la Tabla 4.7 se dan los valores obtenidos del ajuste. El coeficiente de determinación en este caso es $R^2 > 0.997$, y la precisión de los parámetros de ajuste aumenta considerablemente, obteniendo un error para el parámetro a_E de entre el 7% y el 35 %. Por otro lado, los valores para este parámetro son iguales para todas las muestras dentro del error experimental, exceptuando la muestra I301, donde el valor obtenido es el doble.

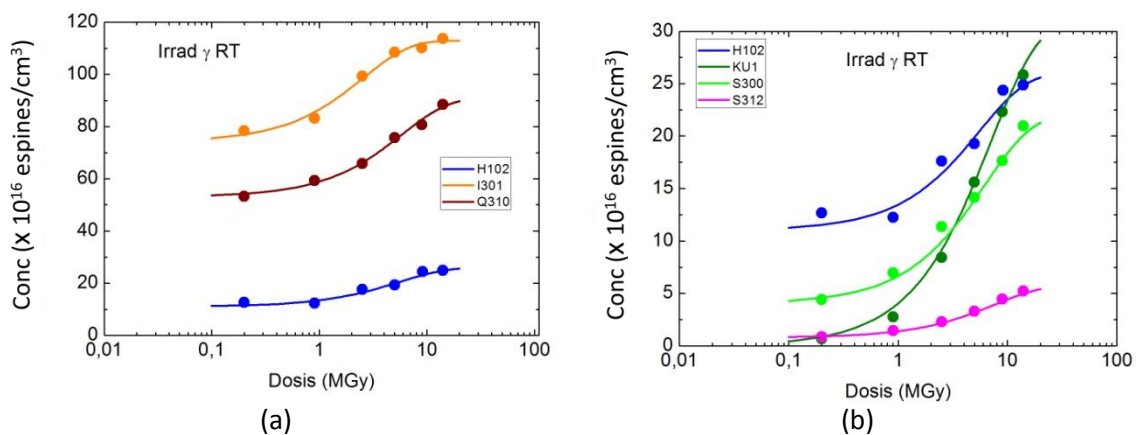


Figura 4.24. Mejora del ajuste de los puntos de la Figura 4.23 usando el modelo dado por la expresión (4.6)

Tabla 4.8. Parámetros obtenidos del ajuste de la Figura 4.24. Para todos los ajustes $R^2 > 0.997$

	N_{Ei}	N_{E0}	a_E
	$10^{16} \times (\text{espines/cm}^3)$		MGy^{-1}
<i>I301</i>	74 ± 2	39 ± 2	$0,39 \pm 0,07$
<i>Q310</i>	53 ± 1	38 ± 3	$0,17 \pm 0,04$
<i>H102</i>	11 ± 1	15 ± 2	$0,18 \pm 0,07$
<i>KU1</i>	$-0,2 \pm 0,3^*$	31 ± 1	$0,14 \pm 0,01$
<i>S300</i>	$4,3 \pm 0,7$	18 ± 1	$0,17 \pm 0,03$
<i>S312</i>	$0,78 \pm 0,0$	$5,0 \pm 0,1$	$0,14 \pm 0,01$

* El resultado obtenido de N_{Ei} para la muestra KU1 puede considerarse nulo.

Por tanto, el ajuste ha mejorado añadiendo un factor N_{Ei} constante en la ecuación aproximada de Maskhov. De este factor se pueden deducir dos cosas. La primera es que existe un proceso que se completa a dosis bajas (rango para el que no se dispone de datos) para todas las muestras representado en el ajuste como el parámetro N_{Ei} . La segunda es que a dosis mayores y en todas las muestras se producen defectos E'_γ a partir del mismo proceso, puesto que se obtiene el mismo valor a_E para todas ellas. Como excepción, se encuentra la muestra I301, en la que debe tener lugar otro proceso distinto como consecuencia de haber obtenido un valor a_E mayor que los demás.

Atendiendo al modelo inicial, el proceso de producción común está asociado a un único mecanismo consistente en la activación de un precursor concreto que se transforma en el defecto E'_γ . Con respecto a la muestra I301, el mecanismo vendría asociado a la activación de más de un precursor diferente. Por tanto, se puede decir que existen dos procesos de producción de E'_γ , que a partir de ahora denominamos procesos I_E y II_E . El proceso I_E , del cual no tenemos información sobre su cinética de creación, se completa a dosis bajas de irradiación ($\lesssim 0,2 \text{ MGy}$) y el proceso II_E que sigue operando a dosis más altas ($> 14 \text{ MGy}$), cuyo mecanismo activa un tipo de precursor común a todas las muestras, exceptuando la I301 que tiene más de uno o uno distinto. A partir de ahora, llamaremos precursor II al precursor común.

Con respecto al proceso I_E , existen resultados a dosis más bajas en la literatura. Agnello, observa la evolución del defecto E'_γ en varios tipos de sílice irradiados con γ desde dosis de 1 kGy hasta 10 MGy [28]. Entre ellas se encuentran los tipos de sílice S300 y I301 coincidentes con los estudiados aquí. En su trabajo, usa la expresión (4.5) para ajustar sus espectros, y obtiene que la constante de ritmo a_E toma un valor diferente en todas sus muestras, obteniendo 20 MGy^{-1} y 80 MGy^{-1} para las sílices S300 y I301, respectivamente [28]. En la Figura 4.25a se representan los datos experimentales de su trabajo junto con sus ajustes para la muestra S300. Para comparar, en la Figura 4.25b se representan los resultados obtenidos en este trabajo usando la misma escala que la Figura 4.25a. A partir de sus ajustes se aprecia una zona de saturación que empieza a partir de $\sim 200 \text{ kGy}$ ($0,2 \text{ MGy}$). No obstante, los datos experimentales que obtiene a dosis $> 1 \text{ MGy}$ no se ajustan al modelo como se observa en la Figura 4.25a. Si se comparan con los resultados obtenidos en este trabajo para esta muestra, se observa un crecimiento a partir de una dosis similar hasta dosis más altas que $\sim 14 \text{ MGy}$. Por otro lado, en las curvas de ajuste, se aprecia que el de la Figura 4.25a se acerca mucho a los

puntos obtenidos en este trabajo para dosis bajas de irradiación. Las líneas horizontales de las dos figuras tienen valores próximos (difieren en $\sim 10^{16}$ espines/cm³). Por tanto, el parámetro N_{Ei} obtenido en este trabajo representa el valor de saturación para el proceso I_E según obtiene Agnello (Figura 4.25a).

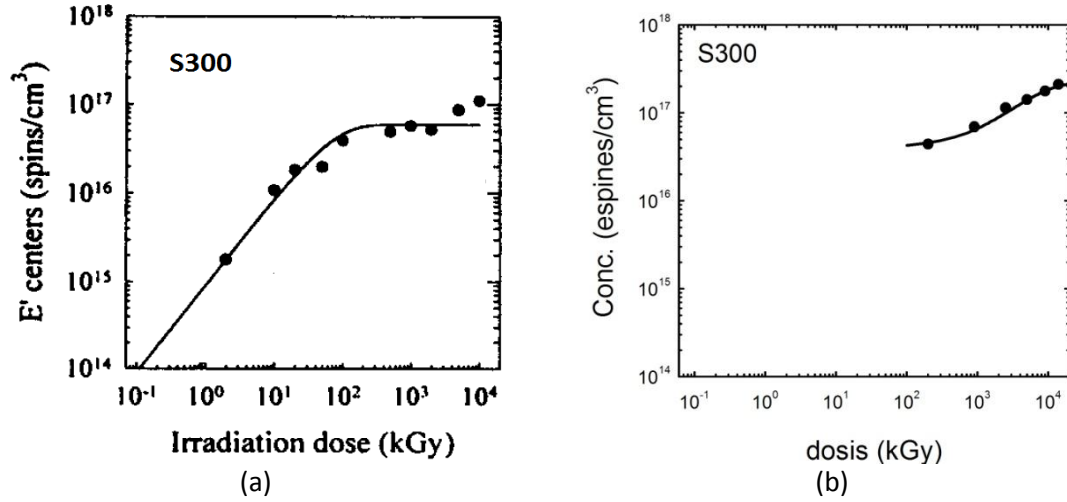


Figura 4.25. Evolución de la concentración del defecto E'_γ en S300; a) figura adaptada de la referencia [28], donde aparecen los datos evolución junto con la curva de ajuste obtenida por Agnello mediante la expresión 4.5; b) datos experimentales obtenidos en este trabajo junto con la curva de ajuste obtenida mediante la expresión 4.6.

En cuanto al origen del proceso I_E , no hay datos en la literatura que sugieran el tipo de precursores de defecto que podrían estar actuando, debido a los valores tan diferentes que presentan los valores a_E en muestras de naturaleza y composición distintas [28]. Por tanto, se hace necesario aclarar este punto, junto con el origen del proceso II_E .

En el apartado 4.3.1 se analizó la forma de línea y se vio que a una dosis de $\sim 0,2$ MGy el espectro RPE posee la estructura L2 asociada a un tipo de defecto E'_γ . Por otro lado, se ha visto que la producción de defectos E'_γ en el proceso II_E muestra que a esa dosis, prácticamente no hay defectos creados por el precursor II en todas las muestras (Figura 4.24). Con lo cual, podemos descartar una contribución importante del precursor II para dosis $\lesssim 0,2$ MGy. Este resultado sugiere la existencia de otro tipo de precursor que contribuya al defecto asociado a L2 y que cuya conversión a defecto paramagnético tenga lugar a dosis $< 0,2$ MGy. Por otro lado, a dosis más altas $\gtrsim 0,2$ MGy, por el hecho de que la forma de línea sea igual a 0,2 MGy que a 20 MGy (Figura 4.7) constata que el tipo de defecto E'_γ asociado a L2 también es generado a partir del precursor II.

Cabe destacar, que como KU1 sólo presenta una forma de línea a lo largo de la irradiación y su parámetro N_{Ei} es prácticamente cero al comienzo de la misma, sólo debe actuar el precursor II del defecto E'_γ , que es común al resto de muestras.

Hasta aquí, si los tipos de línea L1 y L2 vienen asociados a defectos E'_γ diferentes originados a partir de sitios de precursor diferentes, se puede asegurar la existencia de al menos dos

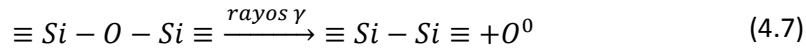
precursores distintos en el proceso I_E y un sólo precursor en el proceso II_E , exceptuando la muestra I301, que puede más de uno u otro distinto. Pero, ¿cuáles de los precursores existentes que aparecen en la literatura forman parte en cada proceso? Para responder a esta cuestión se hace necesario analizar los posibles precursores existentes y comunes a todas las muestras. Debido a la composición de las mismas de este trabajo, los precursores posibles conocidos del defecto E'_γ en los dos procesos podrían ser: i) el grupo $\equiv Si - Cl$, ii) los grupos $\equiv Si - H$, iii) los enlaces $\equiv Si - Si \equiv$ ó vacantes de oxígeno ODC y iv) los enlaces tensionados $\equiv Si - O - Si \equiv$ ó “Strained Bonds”. Los mecanismos de producción a partir de estos precursores ya se vieron en el apartado 2.3.1. Analizaremos a continuación las cuatro posibilidades.

i) Los grupos $\equiv Si - Cl$ quedan descartados para ser precursores del proceso de producción II_E . La razón es que en las sílices de cuarzo fundido (Tipo I y II), en principio no contienen cloro en su composición (apartado 3.4), por lo que es improbable que el proceso II_E venga dado por este precursor para este tipo de muestras. Tampoco para las sílices sintéticas fundidas (Tipo III y IV), porque el tipo de precursor es el mismo que para dos de las sílices de cuarzo fundido (Q310 y H102) a la vista de los resultados de ajuste de la Tabla 4.8. Más aún, la muestra KU1 que tiene menor contenido en Cl (~ 100 ppm) de las sílices sintéticas fundidas (Tabla 3.4), presenta mayor concentración al final de la irradiación de centros E'_γ que la muestra S300 cuyo contenido es unas diez veces mayor. Si fuese este grupo precursor del proceso II_E sería razonable observar el resultado contrario. Con respecto a que sea el precursor del proceso I_E es improbable para las sílices de cuarzo fundido, por la misma razón que antes, pero sí podría serlo para las sílices sintéticas fundidas.

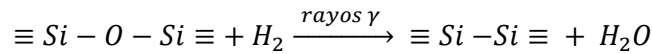
ii) Los cambios en la banda de infrarrojo centrada en 2250 cm^{-1} mediante irradiación en las sílices Tipo I y II (apartado 4.1.4), sugieren que el grupo Si-H podría ser el precursor para los procesos I_E y II_E . (expresión 2.4). Sin embargo, en las sílices Tipo III y IV, no existen dichos cambios, por lo que queda descartado que sea precursor del proceso II_E en todas las muestras (exceptuando la I301, donde el ritmo de producción es el doble que en las demás). Además, porque el valor similar del parámetro a_E indica que es un precursor común para las de Tipo II, III y IV. Sin embargo, Si-H sí podría ser precursor del proceso I_E . Comparando los datos de variación en la concentración de los grupos Si-H (Tabla 4.4) con los valores de las concentraciones de los E'_γ (Tabla 4.8) al final de la irradiación, se observa que los primeros son ~ 2 ó 3 veces mayores que los segundos. Esto indica que Si-H podría ser un posible precursor del proceso I_E para las muestras H102 y Q310. De esta manera, durante la irradiación los grupos Si-H podrían romperse generando H móvil por la red (expresión 2.4) y podrían reaccionar con otras especies para formar H_2 (expresión 2.17c) ó H_2O (expresión 2.28) intersticiales, o reaccionar con el defecto NBOHC para formar grupos OH (expresión 2.16b), estabilizando de esta manera el defecto E'_γ . Por ende, esto indica que este grupo no puede ser precursor para la I301 del proceso II_E más lento, y por tanto, sí serlo del proceso I_E para esta misma muestra.

iii) El defecto ODC es otro posible precursor de los dos procesos. Como ya se vio en el apartado 2.3.1, cuando atrapa un hueco, se transforma en el defecto E'_γ (expresión 2.1). El defecto ODC presenta una banda de AO centrada en 7.6 eV (Tabla 2.2). Existe inicialmente en muestras no

estequiométricas y deficientes en oxígeno [29] o se crea con irradiación γ mediante el desplazamiento del átomo de oxígeno que crea una vacante [30]:



Además, como ya se vio, la presencia de hidrógeno abre una vía extra de producción que mejora la producción de ODCs y agua (expresión 2.23):



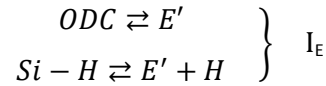
El hecho de que este precursor pueda crearse durante la irradiación, como se ha dicho anteriormente, introduce una variable más para admitir o descartar a este defecto como precursor del E'_γ del proceso II_E . Con respecto a la cinética de creación y aniquilación de defectos, podría ocurrir que: 1) el ritmo de creación de ODCs, que denominamos a partir de ahora como a_{ODC} , sea mucho mayor que el ritmo de creación a_E que se ha obtenido del defecto E'_γ (Tabla 4.8), es decir $a_{ODC} \gg a_E$, en cuyo caso, partiríamos de una concentración apreciable de precursores de defecto E'_γ dada por N_{E0} (Tabla 4.8), y a_E representaría la constante de interconversión para el defecto E'_γ ; 2) que $a_{ODC} \ll a_E$. Esto implicaría que los valores a_E obtenidos del ajuste (Tabla 4.8) serían los ritmos de producción del defecto ODC, es decir a_{ODC} , puesto que al ser estos últimos más lentos, son los que gobernarían sobre la producción de los defectos E'_γ que se crean más rápido; 3) que los dos ritmos sean comparables, es decir $a_{ODC} \approx a_E$, como se ha observado en otros trabajos previos [31, 32]. Sólo algunos de los defectos ODC se convierten en defectos E'_γ , en cuyo caso, la expresión 4.6 dejaría de ser útil y habría que replantearse las ecuaciones diferenciales del principio (expresiones 4.2) e introducir los ritmos de creación del precursor del defecto ODC. En este trabajo, se han realizado varios intentos con diferentes modelos de inclusión de estos parámetros en el modelo inicial, pero los resultados no son muy fiables y ritmos de conversión tienen mucho error, por lo que no se ha podido realizar un buen ajuste.

Por tanto, no se descarta la producción del defecto E'_γ en el proceso II_E a partir del precursor ODC, aunque quedarían por determinar los ritmos de producción de los dos defectos. Sobre este punto, el seguimiento con la dosis de irradiación γ de la bandas de AO centrada a 7.6 eV, podrían aclararlo. Con respecto a que sea precursor en el proceso I_E tampoco se descarta porque algunas sílices presentan grupos ODCs inicialmente [29]. No obstante, esto implicaría que $a_E \gg a_{ODC}$, ya que ocurre a las dosis más bajas de la irradiación.

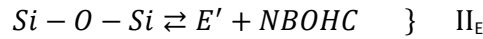
iv) En sus experimentos en muestras sintéticas fundidas dopadas con flúor, Kajihara observa un aumento de la producción de ODC sin que estos intervengan aparentemente en la formación de centros E'_γ [32]. En su trabajo, sugiere que la vía de producción del defecto E'_γ son los enlaces tensionados, ya descritos en el apartado 2.3.1, que a su vez forman NBOHC (expresión 2.2). Por otro lado, medidas de absorción realizadas en los mismos tipos de muestras que se utilizan en este trabajo, y que fueron sometidas a las mismas condiciones de irradiación, muestran una clara correlación entre la banda centrada a 4.7 eV (NBOHC) y 5.8 eV (E'_γ) [1]. Esta correlación, junto con los resultados obtenidos en [32], indican que los enlaces

tensionados son los mejores candidatos del proceso II_E . No obstante, no se descarta que también puedan formar parte del proceso I_E .

En resumen, los posibles precursores del proceso I_E pueden ser cualquiera de los precursores mencionados anteriormente, exceptuando el grupo Si-Cl que no es posible en las sílices de cuarzo fundido. El supuesto cambio de forma de línea de L1 a L2 a dosis bajas de irradiación sugiere la existencia de al menos dos precursores que forman parte de este proceso. Con respecto a los resultados anteriores, se proponen como precursores el defecto ODC y el Si-H, es decir:



Con respecto al proceso II_E , existe un sólo precursor común para todas las muestras (exceptuando la I301, que podría tener más de uno). El principal candidato a este precursor sería el enlace tensionado Si-O-Si. No obstante, hay considerar los defectos ODC, que podrían producirse durante la irradiación, y además, ser responsables de la producción extra en I301.



b) Ajustes para el defecto NBOHC

En las muestras S312 y KU1, donde se ha podido seguir la evolución del defecto NBOHC se ha utilizado también la expresión 4.6 para ajustar los datos experimentales al modelo teórico. Los resultados muestran también dos procesos que se denominan I_N y II_N para distinguirlos de los del apartado anterior. En la figura 4.26 y en la Tabla 4.9 se muestran las curvas y los parámetros del ajuste, respectivamente. Se observa que el parámetro a_N es mayor que el parámetro a_E del defecto E'_γ , indicando que el ritmo del proceso II_N es mayor que el del proceso II_E . Tampoco las concentraciones que alcanzan los dos defectos coinciden comparando en las Tablas 4.8 y 4.7, siendo menores las obtenidas para el defecto NBOHC. Por tanto, no hay correlación entre la producción de ambos defectos. Para la muestra S300 tipo “dry”, no se ha podido obtener un ajuste fiable al modelo debido al error experimental.

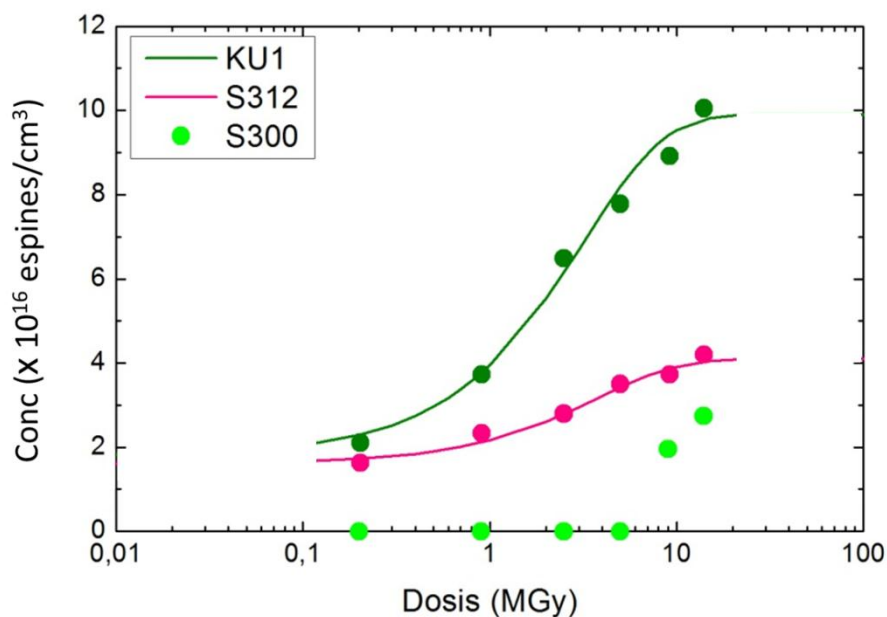


Figura 4.26. Evolución de la concentración de defectos NBOHC con la dosis de irradiación en las sílices Tipo III y IV. Las curvas representan el ajuste de los puntos al modelo dado por la expresión 4.6.

Tabla 4.9. Parámetros obtenidos del ajuste de la figura 4.26. $R^2 > 0,998$

	N_{Ni}	N_{N0}	a_N
	$10^{16} \times (\text{espinos/cm}^3)$		MGy^{-1}
<i>KU1</i>	$1,8 \pm 0,4$	$8,0 \pm 0,5$	$0,31 \pm 0,06$
<i>S312</i>	$1,6 \pm 0,2$	$2,5 \pm 0,2$	$0,26 \pm 0,07$

El hecho de que no haya correlación entre la producción de E'_γ y NBOHC, no descarta al Si-O-Si tensionado como precursor del proceso II_E de producción de ambos defectos, ya que los NBOHC detectables mediante RPE son de tipo “wet OHC” o “no silentes”. En el apartado 3.1.7 se comentó que este tipo de NBOHC (no silente) presenta en su estructura un hidrógeno cercano, responsable de que se pueda detectar mediante RPE, y que se encuentra ligado a un oxígeno formando un grupo OH [33]. Por tanto, pueden existir defectos NBOHC en las muestras, y no ser detectados por RPE, es decir, ser NBOHC silentes. Hay evidencias de que los precursores del tipo de defecto “no silente” son un par de grupos OH juntos [2], que se pueden presentar en la red adoptando una configuración cíclica o lineal, como ya se vio en el Capítulo 3 (figura 3.2.4). Al irradiar, uno de los grupos OH de la configuración se rompe formando un H^0 libre y un NBOHC cercano al hidrógeno del otro grupo (expresión 2.8). Esta podría ser la razón por la cual, la muestra KU1, con mayor concentración de OH (Tabla 4.3), presenta la mayor concentración de este tipo de centros, y en cambio, la muestra S300 la menor.

A la vista de los resultados de la Tabla 4.9, el hecho de que existan dos procesos de producción I_N y II_N para el NBOHC no silente, confirma que deben de existir por lo menos dos tipos distintos de precursores cuyos ritmos de conversión difieren. Además, los parámetros de

producción a_N indican que las dos muestras presentan el mismo precursor en el proceso II_N . Además, de dos grupos OH juntos como precursor del defecto NBOHC no silente, el enlace tensionado podría ser también precursor de este defecto. Como ya se vio en el apartado 2.4.2, la excitación electrónica podría favorecer que el hidrógeno móvil de la red reaccionara más fácilmente con un enlace tensionado formando un defecto NBOHC y un enlace Si-H cercano (expresión 2.18b) [34], observando así un defecto NBOHC no silente. Debido a esto, debería observarse un aumento de la banda Si-H de infrarrojo (2250 cm^{-1}), que no ocurre en las sílices sintéticas fundidas como ya se vio en el apartado 4.1.4. No obstante, la concentración de defectos NBOHC no silentes en los dos procesos son menores que el error en la concentración que presenta la técnica de absorción por infrarrojo (10^{17} cm^{-3}), por lo que es posible que no se aprecien dichas variaciones en el espectro y por tanto, no se descarta que el enlace tensionado pueda ser precursor de este defecto. Debido a que la concentración alcanzada en KU1 es de 8×10^{16} espines/ cm^{-3} , es probable que pudiera observarse un ligero aumento en la banda a 2250 cm^{-1} . Por tanto, es más probable que el enlace tensionado sea precursor del proceso I_N que del proceso II_N , en el hipotético caso de que éste fuese precursor del defecto NBOHC.

Debido a los resultados obtenidos, para el NBOHC no silente, se propone como precursor del proceso I_N el enlace tensionado y como precursor del proceso II_N dos grupos OH en configuración cíclica o lineal.

c) Ajustes para el defecto ALOHC

Este tipo de defecto aparece porque el catión M^+ o compensador de carga, que puede ser el ión H^+ o un catión del grupo de los metales alcalinos, se aleja del grupo $\{AlO_4^-/M^+\}^0$ dando lugar al defecto paramagnético $\{AlO_4\}^0$ ó ALOHC (apartado 2.1.2). Como se vio en el apartado 4.1.1, sólo se observa en las sílices de cuarzo fundido (Tipo I y II). Esto es debido a la presencia del aluminio en la muestra y los posibles compensadores de carga M^+ presentes en estos tipos de sílice. Con el fin de aclarar algunos aspectos que se comentan más adelante, a partir de los datos de la Tabla 3.4, se ha elaborado la Tabla 4.10 con las concentraciones de estas especies del aluminio. También se han incluido las concentraciones de grupos OH, puesto que es una manera de estimar qué porcentaje de hidrógeno tiene una muestra con respecto a otra, aunque también habría que tener en cuenta la cantidad de grupos SiH presentes en cada muestra para realizar estimación.

Tabla 4.10. Concentración de Al, OH y especies compensadoras M^+ en las sílices de cuarzo fundido I301, Q310 y H102.

	I301	Q310	H102
	$\times 10^{16}\text{ cm}^{-3}$		
$\{OH\}$	17	1300	1100
$\{Li\}$	19	19	19
$\{Na\}$	6	6	6
$\{K\}$	3	3	< 1
$\{Al\}$	98	98	49

Con respecto a la evolución de las concentraciones del defecto con la dosis de irradiación, al igual que el resto de defectos paramagnéticos, también presenta dos procesos de producción, que se denominan a partir de ahora como I_A y II_A . Las curvas de ajuste a los puntos usando la expresión (4.6) vienen representadas en la Figura 4.27 y los parámetros de ajuste en la Tabla 4.11.

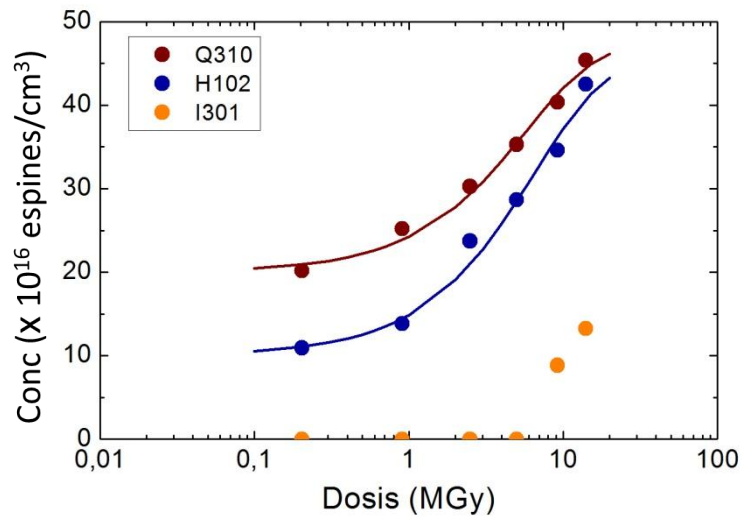


Figura 4.27. Evolución de la concentración de defectos *AlOHC* con la dosis de irradiación en los sílices Tipo I y II. Las curvas representan el ajuste de los puntos al modelo dado por la expresión (4.6).

Tabla 4.11. Parámetros obtenidos del ajuste de la Figura 4.27. $R^2 > 0,997$

	N_{Ai}	N_{A0}	a_A
	$\times 10^{16}$ (espines/cm ³)		MGy ⁻¹
H102	10 ± 2	35 ± 4	$0,15 \pm 0,05$
Q310	20 ± 1	27 ± 2	$0,17 \pm 0,04$

Existen evidencias de que la constante de difusión D de los iones alcalinos disminuye conforme incrementamos el tamaño del ión [35]. Además, se puede calcular teóricamente que conforme aumenta el radio de los átomos o iones, aumenta la energía de activación E_a y el factor preexponencial D_0 [35, 36]. Teniendo esto en cuenta, le será más fácil a una especie iónica con radio atómico pequeño alejarse del grupo $\{AlO_4^-/M^+\}^0$ que para una con un radio atómico grande. Por tanto, en el proceso I_A se sugiere el catión H^+ como especie M^+ para formar parte del grupo precursor $\{AlO_4^-/M^+\}^0$, puesto que presenta el radio atómico más pequeño de todos los iones posibles de este defecto. Esto hace que a bajas dosis de irradiación le sea más fácil alejarse del grupo precursor que al resto de especies. Por otro lado, la concentración de aluminio es el doble en la muestra Q310 que en la H102 (Tabla 4.10), mientras que la concentración de OH es similar en las dos muestras (Tabla 4.3). Esto quiere decir que antes de irradiar, la probabilidad de que el hidrógeno esté distribuido cerca del aluminio en la muestra Q310 es el doble que en la H102, asumiendo que la concentración de OH sea un buen indicador de la cantidad de hidrógeno en la muestra. Bajo esta suposición, después de irradiar a baja dosis los átomos de hidrógeno se separan del grupo AlO_4^- y la concentración de $AlOHC$ en la muestra Q310 queda el doble que en la H102, como lo indica el parámetro N_{Ai} (

Tabla 4.11). Esta propuesta para el proceso I_A también es compatible con los resultados para I301, puesto que resulta indetectable debido a la baja concentración de hidrógeno que presenta esta muestra.

Para analizar el proceso II_A se han comparado las concentraciones de $AlOHC$ al final de la irradiación (Figura 4.27), y las concentraciones de aluminio en las muestras Tabla 4.10. Se observa que en las sílices I301 y Q310 (Tipo I), la concentración de Al es aproximadamente el doble que la de defectos formados al final de la irradiación, mientras que en la H102 (Tipo II) las dos concentraciones son similares. Esto indica que en H102, la mayoría de átomos de Al estaría formando grupos $\{AlO_4^-/M^+\}^0$, mientras que en I301 y Q310 sólo la mitad formaría este tipo de precursor. Por otro lado, atendiendo a los valores del parámetro N_{A0} obtenidos del ajuste, se observa que son similares a la suma de las concentraciones de las especies Li, Na y K en Q310 y H102. Esto parece indicar que la mayor parte de estas especies estaban actuando como compensadores del defecto AlO_4^- y con la irradiación se alejan a otros sitios de la red. Además, este mecanismo de producción de $AlOHC$ es el mismo en los dos tipos de muestras puesto que los parámetros a_A del ajuste son iguales dentro del error (

Tabla 4.11). Por tanto, en el proceso II_A se sugieren los cationes Li^+ , Na^+ y K^+ , como especies para formar parte del grupo precursor $\{AlO_4^-/M^+\}^0$. Podríamos descartar el ión K^+ puesto que la constante de difusión D de ese ión a esa temperatura es muy pequeña [35]. Con respecto a la muestra I301, el hecho de obtener menos de la mitad de defectos $AlOHC$ que en el resto de muestras, presentando la misma concentración de impurezas que Q310, es probable que sea debida a la deficiencia de oxígeno en este tipo de sílice [2]. Esto desfavorecería la presencia de aluminio ligado a cuatro átomos de oxígeno, y de esta manera, la producción de defectos $AlOHC$ mediante irradiación.

d) Ajustes para el defecto POR

Para los resultados de evolución de defectos POR (Figura 4.12), no se pudo llevar a cabo el ajuste mediante el modelo dado por la expresión (4.6). Debido a la baja concentración que presentan de estos defectos, los parámetros de ajuste obtenidos no son fiables. Esto hace que no se pueda estudiar su cinética de creación.

Por otro lado, aunque el espectro de RPE del POR es bastante débil, el hecho de observarlo, se puede interpretar como evidencia de que en las muestras empleadas, excepto I301, se crea oxígeno intersticial. Como ya se vio en el Capítulo 2, una forma de producción del POR es por la reacción del oxígeno atómico con un defecto NBOHC (expresión 2.24). Aunque, este oxígeno no es móvil hasta alcanzar una temperatura de 200°C, bajo los efectos de la irradiación es posible que se desplace hasta otra posición de la red debido a la energía cinética adquirida por efecto de la radiólisis (apartado 2.2.1). De esta manera, la irradiación puede romper o bien un sitio de la red Si-O-Si formando una vacante ODC, (expresiones 4.7 y 2.22) [32, 37], o bien romper una molécula de oxígeno intersticial (2.28a), creando en ambos casos oxígeno atómico con energía cinética suficiente para trasladarse. Aparte de poder reaccionar con el defecto E'_{γ} , también puede juntarse con otro átomo de oxígeno para formar una molécula de oxígeno de nuevo (expresión 2.26b). De hecho, en muestras de α -SiO₂ irradiadas γ , se observa la creación de O₂ con la dosis de irradiación [32].

4.3.4. Evolución de la concentración de defectos paramagnéticos con la irradiación γ a 100°C y 200°C

Con respecto a temperaturas de irradiación más altas, de 100°C y 200°C, las gráficas de la evolución con la dosis muestran comportamientos muy variados con respecto a los resultados a temperatura ambiente para todos los defectos. El modelo de Maskhov no sirve para explicar la cinética de creación a esas temperaturas, y es posible que existan varios procesos de producción superpuestos. Tampoco permite explicar el comportamiento de aniquilación que se observa en algunas muestras para la evolución del defecto E'_{γ} a altas dosis de irradiación (apartado 4.1.3).

Como punto de partida para analizar las cinéticas de reacción a temperaturas más altas de irradiación γ , se ha escogido la muestra KU1 en este trabajo, puesto que muestra un comportamiento singular en su evolución de defectos con respecto al resto de sílices (Figura 4.13) Además, es la única sílice que presenta un único precursor en el proceso de producción de defectos a temperatura ambiente como se ha visto en los apartados 4.3.1 y 4.3.3. Este comportamiento en KU1 ya ha sido observado por otros autores, pero en este caso se midió la banda de absorción perteneciente a este defecto, centrada en 5.8 eV [38], aunque no existe un modelo cinético que explique dicho comportamiento en este tipo de muestra. En el apartado 4.4 se analizan los resultados para esta muestra, donde se propone un modelo teórico, el cual explica cualitativamente este comportamiento. Al igual que el modelo de Maskhov [26], este nuevo modelo parte de ecuaciones diferenciales que representan la producción y aniquilación de defectos.

4.4. Comportamiento de la evolución de defectos paramagnéticos en las irradiaciones γ a 100°C y 200°C en la muestra KU1.

4.4.1. Comportamiento de la evolución de defectos medidos por RPE.

La Figura 4.28 muestra la evolución del defecto E'_γ medido por RPE para KU1 irradiada γ a tres temperaturas diferentes (apartado 4.1.3). Con respecto a la concentración de defectos, se observa que la concentración final disminuye conforme aumenta la temperatura de irradiación, siendo ~ 10 veces menor en la irradiación a 200°C que en la irradiación a TA. Con respecto al comportamiento de la concentración a lo largo de la irradiación, se observan similitudes a las tres temperaturas pero ocurren en intervalos de dosis distintas. Por un lado, se aprecia una región o intervalo en el que existe un aumento en la concentración de defectos con la dosis, que empieza a dosis bajas, hasta que alcanza un máximo de concentración de E'_γ . En el caso de la irradiación a TA, ya se vio que dicha región abarcaba desde la primera irradiación y se prolongaba a dosis $> 14 \text{ MGy}$ (apartado 4.3.1). Sin embargo, para el caso de la irradiación a 100°C, esta región finaliza en $\sim 2 \text{ MGy}$, y para el caso de la irradiación a 200°C hasta $\sim 0.2 \text{ MGy}$. Por otro lado, a 100°C y 200°C de irradiación, existe otra región de disminución en la concentración con la dosis o aniquilación de defectos, que ocurre a partir del valor máximo y se prolonga a dosis más altas. En el caso de la irradiación a 200°C, parece ser que esta concentración alcanza un nivel casi estacionario. A partir de ahora y por simplicidad, se nombrarán región I y región II a los intervalos de producción y aniquilación, respectivamente. En la irradiación a TA, es posible que exista un comportamiento parecido al caso de 100°C y 200°C, pero habría que irradiar a dosis más altas para observarlo. Se podría decir que a TA sólo se observa parte de la región I.

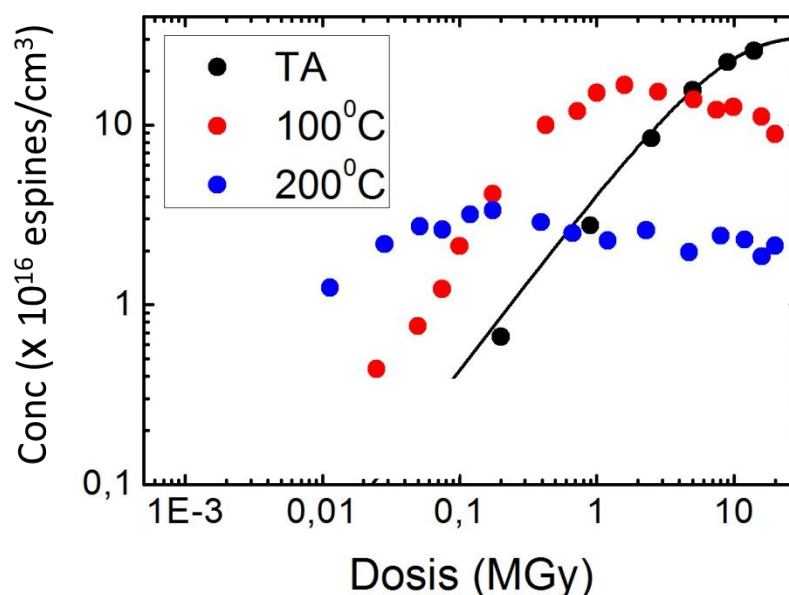


Figura 4.28. Evolución de la concentración del defecto E'_γ con respecto a la dosis de irradiación γ a tres temperaturas diferentes en KU1. La curva en negro representa el ajuste de los puntos de TA a la expresión 4.6 (apartado 4.3.3).

El defecto NBOHC registrado por RPE (NBOHC no silente) no muestra ese comportamiento de aniquilación en la sílice KU1. En la Figura 4.29a, se ha representado la evolución de los defectos NBOHC para la irradiación a temperatura ambiente y a 100°C. No se observa ningún comportamiento de aniquilación a dosis mayores que 1 MGy. Sin embargo, sí se aprecia en la evolución de la banda de AO centrada a 4.7 eV (NBOHC) para la irradiación a 100°C (Figura 4.29b). Esto indica que el conjunto de NBOHC silentes y no silentes detectados por AO podrían presentar el mismo tipo de mecanismo de aniquilación que los defectos E'_γ . Por otro lado, el ritmo de producción de NBOHC medido por RPE es mayor que el ritmo observado por AO. En el primer caso, el proceso de producción se completa a una dosis de 1 MGy, mientras que en el segundo, se completa a 2 - 3 MGy. Esto indica la existencia de dos mecanismos diferentes para las dos variantes de este defecto, y por tanto sitios de precursor diferentes para cada una de ellas que se podrían asociar con los tipos de NBOHC silente y no silente. Con respecto a la irradiación a 200°C, los resultados no son esclarecedores debido al error experimental y no se han incluido en este apartado. En los apartados siguientes se analizan estos resultados con más detalle.

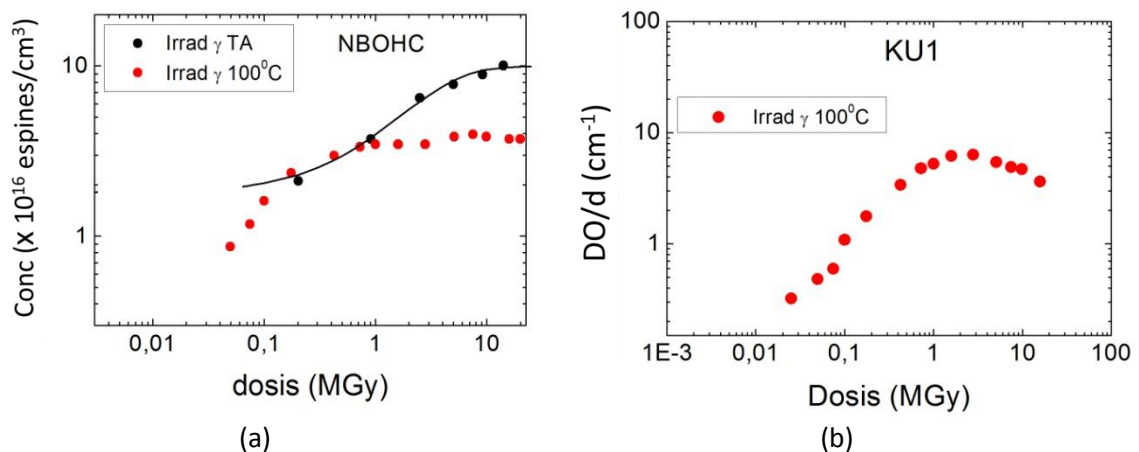


Figura 4.29. Evolución de la concentración del defecto NBOHC con respecto a la dosis de irradiación γ a TA y 100°C en KU1; a) NBOHC detectado por RPE (no silente); b) banda de absorción a 4.7 eV (Datos proporcionados por el GMF-CIEMAT).

Con respecto al defecto POR, en la Figura 4.30 se observan los resultados obtenidos para las irradiaciones a TA y a 100°C. A dosis > 10 MGy se observa un comportamiento de aniquilación a las dos temperaturas. Para las irradiaciones a 200°C no se detecta este tipo de defecto.

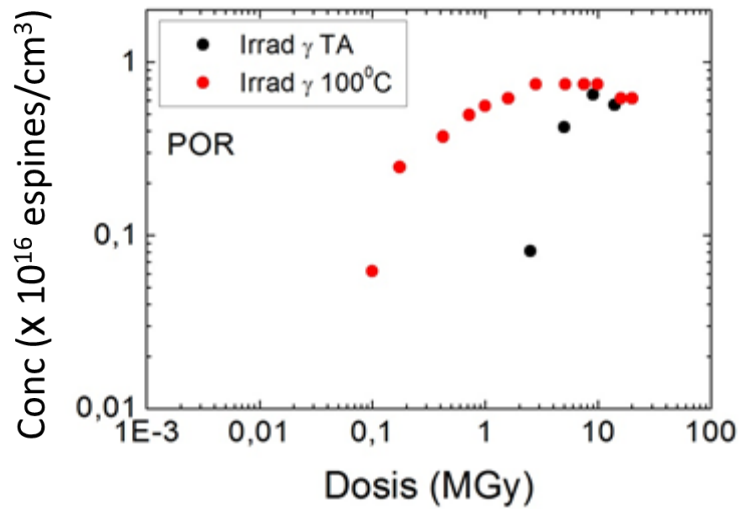


Figura 4.30. Evolución de la concentración del defecto POR con la dosis de irradiación γ a TA y 100°C en KU1.

4.4.2. Modelo de creación y aniquilación de defectos E'_γ y NBOHC en KU1 durante la irradiación a 100°C y 200°C de temperatura.

a) Ajustes para el defecto E'_γ

Debido a la existencia de dos regiones I y II relacionadas con la producción y la aniquilación del defecto E'_γ en este tipo de sílice, se propone un modelo teórico para explicar este comportamiento. Este modelo engloba al modelo presentado para la irradiación a TA donde sólo se observaba la región I. El esquema que se utiliza para desarrollarlo es una ampliación del esquema (4.1), el cual incluye la parte de aniquilación o región II mediante la transformación del defecto en otra especie S . Sin embargo, debido a la dependencia que muestran los parámetros a' , b' y N_0 , (apartado 4.3.3), ha sido preferible expresarlo conforme a los dos parámetros N_{p0} y a :



donde los parámetros a y c representan el ritmo de producción estable y de aniquilación del defecto, respectivamente, y el parámetro d el ritmo de la reacción de retorno para el proceso de aniquilación. Las letras N_{p0} y E' representan la concentración de precursores efectiva y de defectos E'_γ , y la letra S representa la concentración de la especie en la que se transforma el defecto E'_γ , cuya naturaleza se analizará más adelante. Siguiendo este esquema, las ecuaciones diferenciales que describen el proceso completo quedan como:

$$\frac{dN_0}{dD} = -aN_0 \quad (4.9a)$$

$$\frac{dN'}{dD} = aN_0 - cN' + dS \quad (4.9b)$$

$$\frac{dS}{dD} = cN' - dS \quad (4.9c)$$

donde N_0 , E' y S representan las concentraciones del número de precursores N_p , de los defectos E' y de la especie desconocida S , respectivamente. A partir de estas tres ecuaciones se puede obtener una solución analítica para cada una de las tres variables dependientes de la dosis. Si partimos de las condiciones iniciales, $E'(0) = 0$, $S(0) = N_{s0}$ y $N_{p0}(0) = N_{E0}$, la solución del sistema para $E'(D)$ queda como :

$$E'(D) = N_{E0} \left\{ \frac{d}{c+d} + \left(\frac{a-d}{-a+c+d} \right) e^{-aD} - \frac{\frac{ac}{(c+d)(-a+c+d)}} e^{-(c+d)D} \right\} + N_{s0} \frac{d}{c+d} \{1 - e^{-(c+d)D}\} \quad (4.10)$$

donde N_{E0} y N_{s0} representan, respectivamente, las concentraciones iniciales de las especies N_{p0} y S al comienzo de la irradiación.

Los datos experimentales de la Figura 4.28 se han ajustado con (4.10). Como faltan datos a dosis más altas que describan el posible comportamiento de aniquilación a TA, la expresión (4.10) no sirve en este caso. Sin embargo, el modelo se convierte en la expresión (4.5) cuando c y d tienden a cero, la cual sí describe el comportamiento a TA. La Tabla 4.12 muestra los parámetros de ajuste para la irradiación a 100°C y 200°C, donde se han incluido los parámetros a TA ya calculados en el apartado 4.3.3 (Tabla 4.7), y la Figura 4.31 representa las curvas obtenidas del mismo. Para realizar dicho ajuste, se ha fijado el valor inicial $N_{s0} = 0$, suponiendo que no existe ninguna especie S de partida. Pero esto es probable que no ocurra (por ejemplo, la reacción del defecto E'_γ con el H^0 generaría grupos SiH que podrían existir previamente). Por tanto, se realizó otro ajuste para una concentración distinta de cero, es decir, $N_{s0} = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (Tabla 4.12)⁴. La calidad del ajuste no varía con respecto a la elección de N_{s0} , puesto que se obtiene el mismo coeficiente de determinación en los dos casos. Cabe resaltar que los parámetros a y N_{E0} no cambian, mientras que los parámetros c y d sí se ven afectados, sobre todo el segundo, que disminuye en varios órdenes de magnitud si aumenta N_{s0} .

⁴ Este valor no se ha cogido al azar. Es aproximadamente el valor de concentración de grupos SiOH, la especie más abundante en este tipo de sílice (Tabla 4.3)

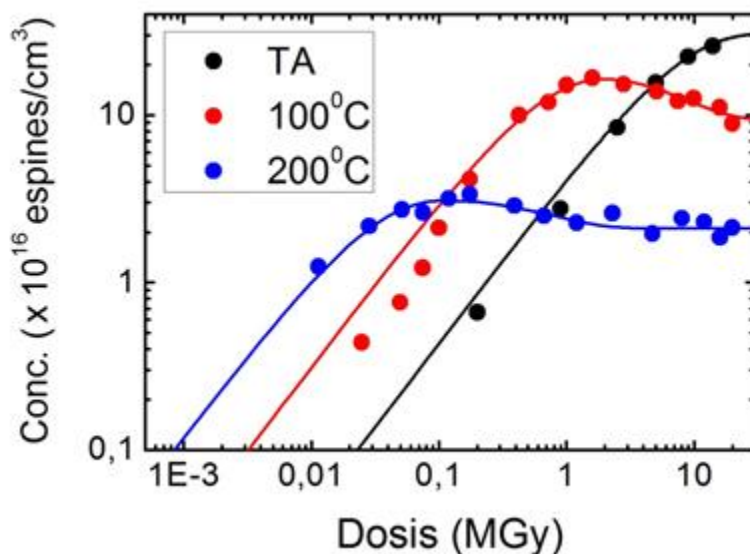


Figura 4.31. Curvas de ajuste a los datos de la Figura 4.28. Evolución de la concentración del defecto E'_{γ} con respecto a la dosis de irradiación γ a tres temperaturas diferentes en KU1. La curva en negro representa el ajuste de los puntos de TA a la expresión 4.6 (apartado 4.3.3). (sílice KU1); a) usando la expresión (4.10) para la irradiación γ a 100°C y 200°C; b) usando la expresión (4.5) para la irradiación γ a TA.

Tabla 4.12. Parámetros de ajuste de las curvas representadas en la Figura 4.31, usando la expresión (4.10). Para el ajuste se ha fijado el parámetro N_{s0} a dos valores distintos.

$N_{s0} = 0$	a	c	d	N_{E0}
	(MGy ⁻¹)			($\times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$)
TA	$0,14 \pm 0,01$	-	-	31 ± 1
100°C	$1,6 \pm 0,2$	$0,07 \pm 0,03$	$0,07 \pm 0,04$	19 ± 1
200°C	36 ± 7	$0,5 \pm 0,3$	$0,9 \pm 0,5$	$3,3 \pm 0,2$

$N_{s0} = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	a	c	d	N_{E0}
	(MGy ⁻¹)			($\times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$)
TA	$0,14 \pm 0,01$	-	-	31 ± 1
100°C	$1,6 \pm 0,2$	$0,14 \pm 0,06$	$0,00013 \pm 0,00008$	18 ± 1
200°C	36 ± 7	$1,4 \pm 0,6$	$0,0003 \pm 0,0002$	$3,2 \pm 0,2$

Mediante este modelo, se puede obtener por un lado un proceso de producción dado por los parámetros a y N_{E0} , y por otro lado un proceso de aniquilación dado por c y d , y dependiente de la concentración final de especie desconocida S . Ambos procesos quedan integrados en la expresión (4.10). De esta manera, cuando $c = d = 0$, se obtiene la expresión que indica sólo la producción de defectos paramagnéticos, es decir, la expresión simplificada de Maskhov (4.5).

De los resultados, se observa una disminución en el parámetro N_{E0} y un aumento de a con la temperatura de irradiación. Olvidándonos del proceso de aniquilación es decir, tomando $c = d = 0$ en la expresión (4.10), el hecho de que el número efectivo de precursores N_{E0} varíe

con la temperatura de irradiación, y atendiendo a que los parámetros a' , b' y N_0 son dependientes entre sí (apartado 4.3.3) indica que los parámetros a' y b' , correspondientes al ritmo de producción y de retorno, respectivamente, están variando con la temperatura de irradiación como se puede deducir de (4.4), puesto que el número de precursores N_0 en el material debe ser constante, característica intrínseca del material.

Por tanto, para estimar los valores es necesario partir de una concentración constante de precursores N_0 . De esta manera, empleando la expresión (4.4) y (4.5) se obtiene la siguiente relación que permite obtener el valor de a' y b' para un valor de N_0 a las tres temperaturas de irradiación:

$$N_{sat} = N_{E0} = \frac{a'}{a} N_0 \Rightarrow \boxed{a' = \frac{N_{E0}}{N_0} a} \quad (4.11)$$

Si se escoge, por simplicidad, la concentración de precursores obtenida de las irradiaciones a TA, es decir, $N_0 = 31 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$, se pueden deducir los valores de a' y b' para 100°C y 200°C , (a temperatura ambiente, $a' = a$ y $b' = 0$). Para comprobar la validez de esta aproximación, es conveniente demostrar que la constante a' calculada mediante esta expresión sigue un comportamiento *Arrhenius* con la temperatura (expresión 2.12), es decir $a' = R \exp(-E_a/k_B T)$, siendo R un valor constante (factor preexponencial). De esta manera, tomando logaritmos a ambos lados, se puede ver la dependencia lineal $\ln a'$ con la inversa de la temperatura $1/T$:

$$\ln a' = \ln R - \frac{E_a}{k_B T} \quad (4.12)$$

Por tanto, se obtienen tres valores $\ln a'$ en función de la temperatura. Representando los valores obtenidos, se obtienen tres puntos $\ln a'$ para las tres temperaturas (Figura 4.32). El ajuste de estos tres puntos a una recta muestra el comportamiento Arrhenius de la constante a' . A partir del valor de la pendiente se obtiene la energía de activación del proceso, resultando ser $E_a = 0.24 \pm 0.02 \text{ eV}$.

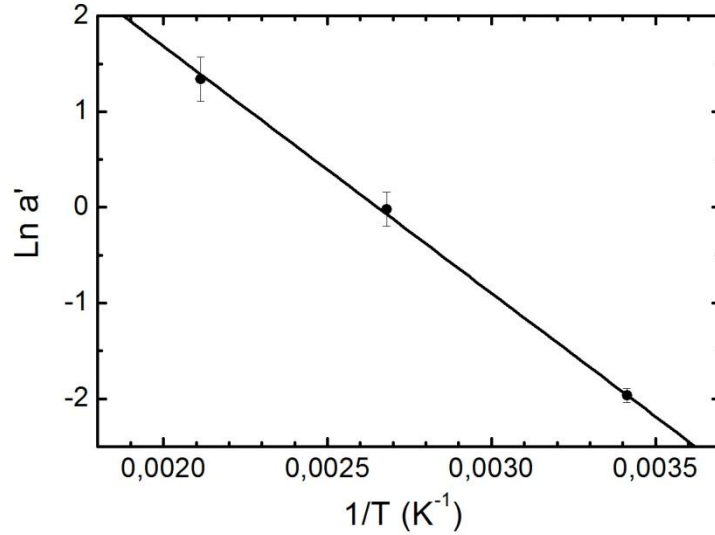


Figura 4.32. Comportamiento Arrhenius del parámetro a' obtenido a partir de la expresión 4.11. La curva de ajuste se obtiene a partir de la expresión 4.12.

Con respecto al parámetro b' , es razonable que muestre un comportamiento Arrhenius, puesto que representa otra reacción, en concreto el proceso de conversión de defectos a precursores (proceso de vuelta de la región I). Sin embargo, este parámetro depende del valor N_0 que se escoja. En la figura 4.33 se han representado tres conjuntos de valores b' obtenidos a partir de 4.11 para tres valores de N_0 y se ha realizado un ajuste lineal para cada uno de ellos. Se puede observar que no todos los valores obtenidos siguen Arrhenius, como por ejemplo, para el caso de $N_0 = 100 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$, donde la recta de ajuste ya no pasa por las barras de error de los puntos. Concretamente, y atendiendo a este error, para $N_0 > 43 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$, b' deja de seguir un comportamiento Arrhenius. Esto indica que el número de precursores, es un valor comprendido entre $31 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ y $43 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$. Teniendo en cuenta estos valores, también se ha calculado la energía de activación de este proceso de vuelta, obteniendo $E_b = 0.57 \pm 0.05 \text{ eV}$.

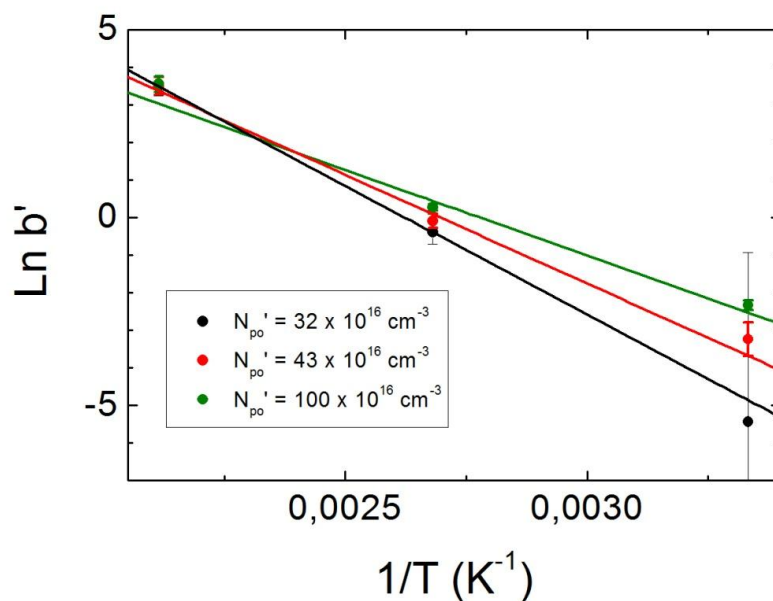


Figura 4.33. Comportamiento Arrhenius del parámetro b' obtenido a partir de la expresión 4.11. y tres valores distintos de N_0 . Las rectas de ajuste se obtienen a partir de la expresión 4.12.

Con respecto al resto de parámetros de ajuste, no se puede observar el comportamiento Arrhenius puesto que se necesitarían resultados a TA. Extrapolando los datos de 100°C y 200°C a TA, las constantes, c y d tienen valores cercanos a cero, para ser más precisos del orden de $\lesssim 10^{-3}$. De esto se estima que los efectos de aniquilación o región II representados por los parámetros c y d del ajuste, en el caso de existir a TA, no se notarían hasta llegar a una dosis de ~ 30 MGy a esa temperatura. Por tanto, es bastante probable que sigan también un comportamiento Arrhenius. Como c y d dependen de la concentración de la especie S , el valor de la energía de activación cambia. En el apartado 4.4.4 se ha calculado la energía para estos dos parámetros.

b) Ajustes para el NBOHC

En los datos experimentales obtenidos mediante RPE del defecto NBOHC (no silente) no se observa un proceso de aniquilación. Debido a ello se ha recurrido a la expresión 4.6 para el ajuste, como se hizo para este mismo defecto en los datos a temperatura ambiente (apartado 4.3.3). En la Figura 4.34 se han representado las curvas de ajuste obtenidas para la irradiación a 100°C junto con la obtenida para TA, y en la Tabla 4.12 los valores obtenidos. El ajuste de los resultados a 200°C no se ha podido realizar debido al error experimental. Al igual que ocurría en el caso para TA del apartado 4.3.3, a 100°C de irradiación este defecto presenta dos procesos de producción denominados I_N y II_N . El proceso I_N viene caracterizado por el parámetro N_{Ni} , mientras que los parámetros para II_N son N_{N0} y la constante de ritmo a_N .

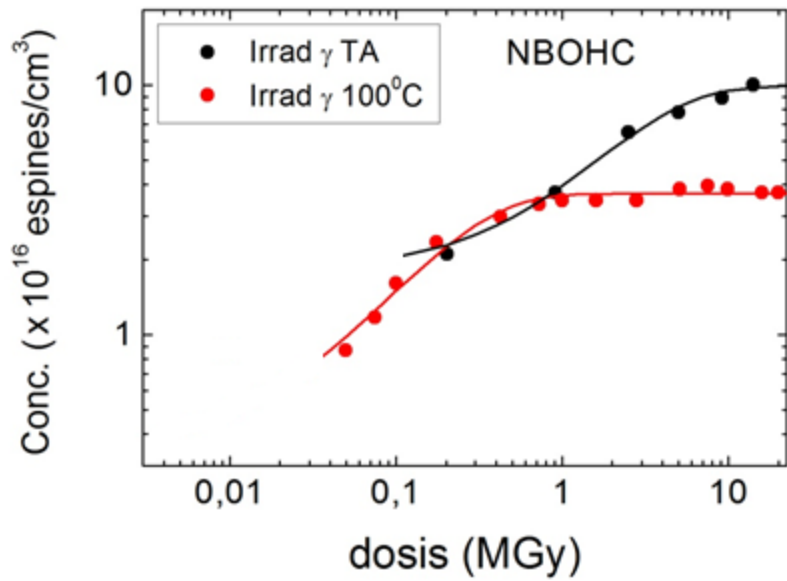


Figura 4.34. Curvas de ajuste a los datos de la figura 4.29 (sílice KU1) usando la expresión 4.6 para la irradiación γ a TA y 100°C.

Tabla 4.13. Parámetros de ajuste de las curvas representadas en la figura 4.34, usando la expresión 4.6. Defecto NBOHC no silente.

RPE	$a_N(\text{MGy}^{-1})$	$N_{N0}(\text{cm}^{-3})$	$N_{Ni}(\text{cm}^{-3})$	R^2
TA	$0,31 \pm 0,06$	$8,0 \pm 0,5$	$1,8 \pm 0,4$	0,998
100°C	$4,3 \pm 0,8$	$3,3 \pm 0,3$	$0,4 \pm 0,3$	0,9971

La disminución en los valores de N_{Ni} y N_{N0} indican de nuevo que existen variaciones en los parámetros a' y b' , como ocurre en el caso del defecto E'_γ . Por tanto, se ha empleado la expresión (4.11), para estimar los parámetros a'_N , b'_N , a partir de un valor constante de precursores N'_{N0} ⁵. A partir de estos valores, se ha obtenido $E_{Na} = 0.22 \pm 0.01 \text{ eV}$, una energía de activación parecida al caso del E'_γ . Como no se tienen datos a 200°C, no se puede calcular la energía de activación asociada al proceso de vuelta.

c) Ajustes para el POR

Con respecto a la irradiación a TA y 100°C, se intentaron ajustar los datos de evolución POR a la expresión (4.10), pero no se obtuvieron resultados claros y por tanto, no se pudo estudiar el comportamiento de aniquilación. Sin embargo, los puntos a 100°C se ajustan a la curva dada por la expresión (4.5)(figura 4.35), pudiendo de esta manera obtener la constante a_p y el número de precursores efectivo N_{p0} (Tabla 4.13).

⁵ Se ha añadido la letra E al subíndice de los parámetros obtenidos para el defecto NBOHC y con E para los de los E'_γ con el fin de diferenciar ambos defectos.

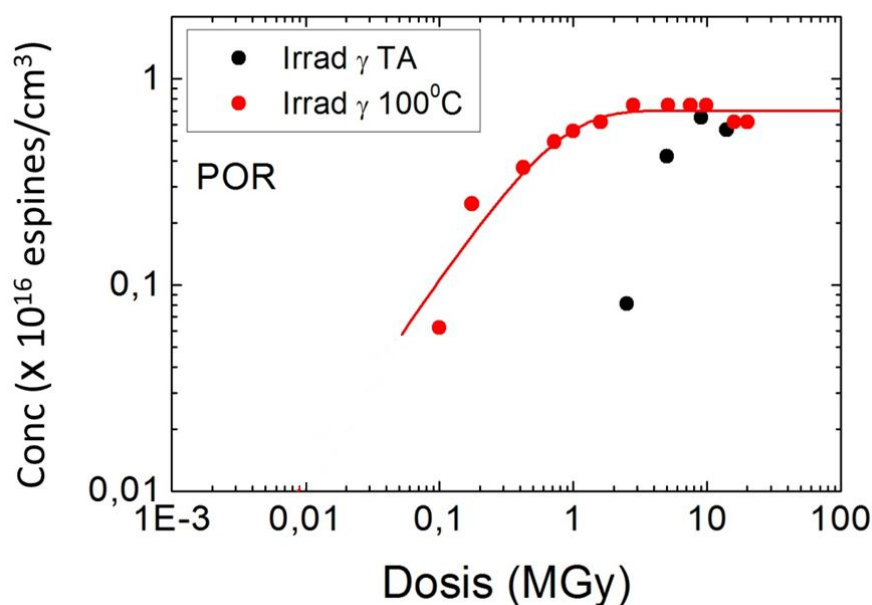


Figura 4.35. Curvas de ajuste a los datos de la figura 4.30 (sílice KU1) usando la expresión 4.6 para la irradiación γ a TA y 100°C.

Tabla 4.14. Parámetros de ajuste de las curvas representadas en la figura 4.35, usando la expresión 4.6. Defecto POR.

RPE	$a_N (MGy^{-1})$	$N_{N0}(cm^{-3})$	R^2
100°C	$1,6 \pm 0,2$	$0,70 \pm 0,02$	0,99

4.4.3. Estudio comparativo con la Absorción Óptica en el visible y UV.

A continuación se analizan los datos de Absorción Óptica obtenidos en el CIEMAT. Esto se hace con el fin de contrastar los resultados obtenidos en el apartado anterior sobre la producción de defectos E'_γ y para poder dar información sobre el proceso de aniquilación que ocurre a 100 °C y 200 °C de irradiación γ en KU1.

a) Defecto E'_γ

En la figura 4.36 se representa un espectro de Absorción Óptica en el rango visible y UV para la muestra KU1 con una dosis γ acumulada de ~1MGy y a una temperatura de irradiación de 100°C. El análisis de descomposición en gaussianas desarrollado, muestra dos bandas claramente diferenciadas y centradas en 4.7 eV y 5.8 eV, pertenecientes a los centros NBOHC y E'_γ (Tabla 2.2). Como ya se vio en el capítulo 3.2, el parámetro de altura de cada una de las bandas es directamente proporcional a la concentración de centros. Con lo cual, es posible seguir la evolución de centros a partir de este parámetro. Antes de la irradiación el espectro paramagnético no presenta ninguna banda de absorción en esta región [1].

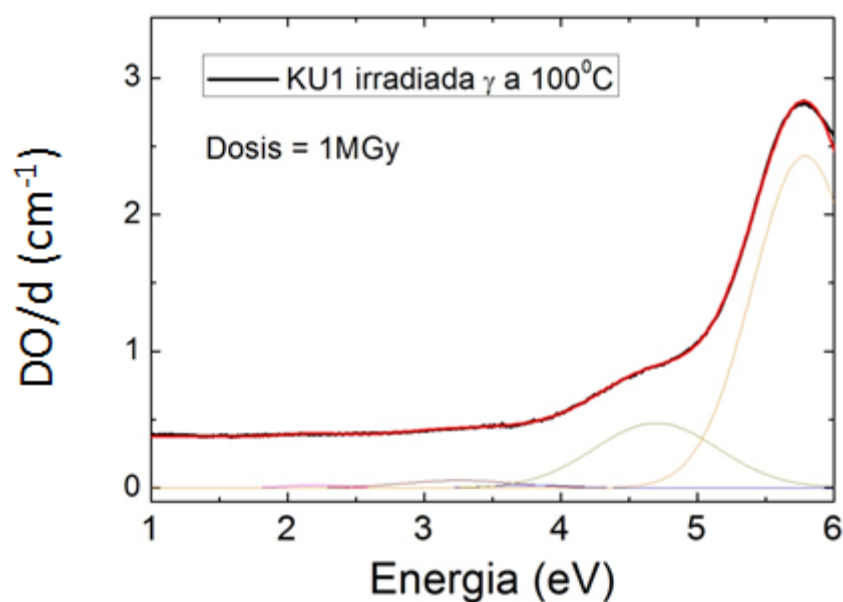


Figura 4.36. Análisis de descomposición en curvas gaussianas (líneas de colores) de un espectro de AO de la muestra KU1 irradiada con γ a una dosis de ~ 1 MGy y a una temperatura de 100°C (Línea negra). La curva roja es la suma de los perfiles gaussianos. Datos proporcionados por el GMF-CIEMAT.

Al igual que se ha seguido la evolución con la dosis γ mediante RPE a las dos temperaturas de irradiación, también se ha visto como evoluciona la altura de cada banda de AO de muestras irradiadas en las mismas condiciones, como ya se indicó en el apartado 3.4.2. Con el fin de comparar con las bandas de absorción, se han normalizado todas las gráficas de evolución a 100°C y 200°C mediante RPE y AO a su valor máximo de concentración y de densidad óptica, respectivamente (Figura 4.37). A 100°C de irradiación, se observa correlación a dosis $\geq 0,4$ MGy. A 200°C la correlación se establece a todas las dosis pero hay que tener en cuenta que la concentración de centros es menor a esa temperatura y los datos presentan más error.

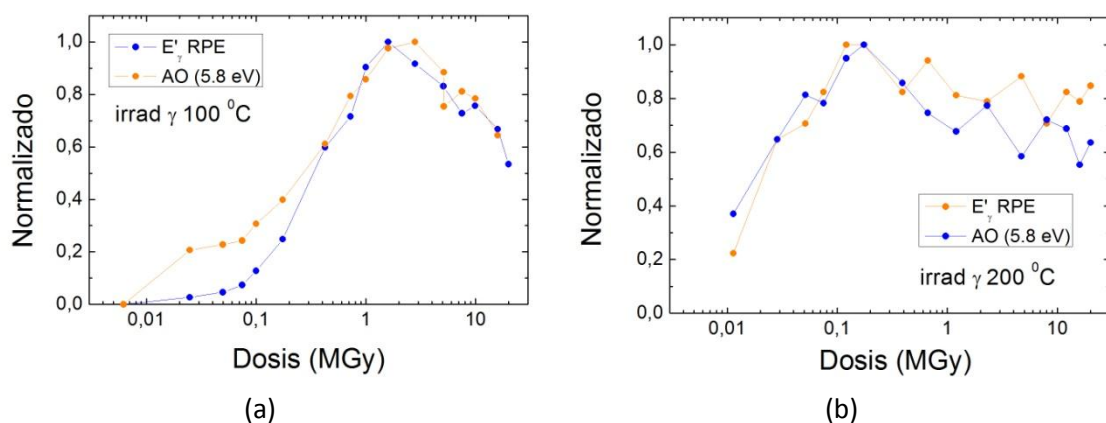


Figura 4.37. Datos de evolución del defecto E'_{γ} obtenidos mediante RPE y AO, y normalizados a su valor máximo.

Con el fin de observar mejor la correlación se ha utilizado una expresión análoga a la 4.10 para ajustar la evolución de la banda a 5.8 eV. Sin embargo, no es posible obtener unos parámetros razonables del ajuste a menos que se introduzca un parámetro constante que representa una contribución añadida y que se denomina de aquí en adelante como parámetro M para distinguirlo con el que se usa con las irradiaciones γ a TA en el apartado 4.3.3. Por lo tanto la expresión 4.10 queda como:

$$\frac{DO}{d} = \kappa E' (D) = \kappa N_{E0} \left\{ \frac{d}{c+d} + \left(\frac{a-d}{-a+c+d} \right) e^{-aD} - \frac{ac}{(c+d)(-a+c+d)} e^{-(c+d)D} \right\} + \kappa N_{s0} \frac{d}{c+d} \{1 - e^{-(c+d)D}\} + M \quad (4.13)$$

siendo κ un factor constante. Con esta ecuación se han ajustado los espectros (figura 4.38) y se han obtenido valores para las constantes de ritmo (Tabla 4.14). Comparándolas con las de RPE (Tabla 4.11) se observa que coinciden dentro del error experimental, aunque éste es grande para los parámetros c y d . Esto indica que existe correlación entre la banda de AO centrada a 5.8 eV y los datos RPE para el defecto E'_γ siempre y cuando se reste el parámetro o contribución M a los datos obtenidos. Este parámetro M es posible que aparezca como consecuencia de la dispersión de luz en la muestra (*scattering*) al medir.

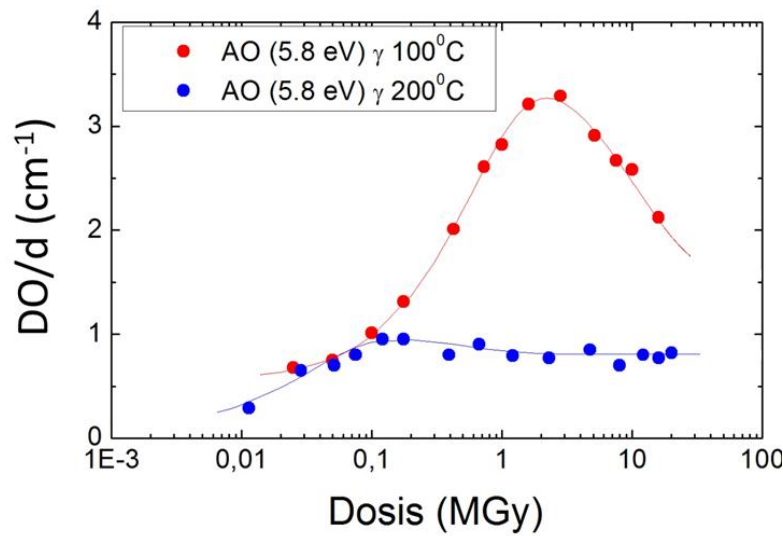


Figura 4.38. Evolución de la banda de AO centrada a 5.8 eV (E'_γ) a 100°C y 200°C de irradiación. Las curvas de ajustes se han obtenido a partir de 4.13.

Tabla 4.15. Parámetros de ajuste de las curvas representadas en la figura 4.38, usando la expresión 4.13 y $F \cdot N_{s0} = 0$. Banda de absorción centrada a 5.8 eV (Defecto E'_γ).

AO (4.7 eV)	a_E	c	d	κN_{E0}	M	R ²
	(MGy ⁻¹)			(cm - 1)		
100 ^o C	1,6 ± 0,1	0,06 ± 0,01	0,03± 0,02	3,1 ± 0,1	0,54 ± 0,04	0,9996
200 ^o C	28 ± 9	0,4 ±0,6	1,5 ± 1,5	0,9 ± 0,1	0,1 ± 0,1	0,9958

Otra manera más usual de comprobar la correlación entre los datos obtenidos por ambas técnicas es representar la concentración calculada por RPE en función de la altura de las bandas de AO obtenidas en cada dosis de irradiación [2]. En la figura 4.39 aparecen representados los datos de correlación del defecto E'_γ para las temperaturas de irradiación de 100°C y 200°C , respectivamente. En los dos casos se ha realizado un ajuste lineal para ver la correlación de ambas técnicas. En el caso de la irradiación a 100°C se observa una relación lineal entre los datos obtenidos por ambas técnicas, mientras que en el caso de 200°C esta relación empeora mucho debido al error experimental. El corte de la recta de ajuste en la figura 4.39a indica la existencia de una contribución constante desde el principio de la irradiación. El valor obtenido del ajuste es $(0,58 \pm 0,12) \text{ cm}^{-1}$, el mismo valor que el parámetro M (Tabla 4.14), dentro del error experimental.

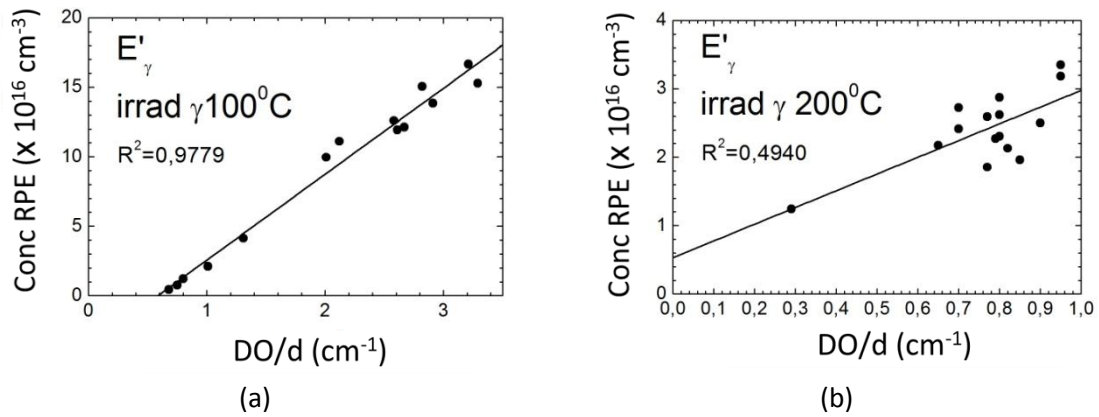


Figura 4.39. Correlación a 100°C y 200°C de irradiación entre los datos de AO y RPE. Defecto E'_γ .

A partir de la pendiente del ajuste, es posible calcular el factor de oscilador usando la ecuación de Smakula (expresión 3.30). En este caso N es la concentración de centros E'_γ calculados mediante RPE, y α_{max} sería la altura de la banda óptica a 5.8 eV. Si denominamos m al valor de la pendiente de la recta de ajuste, la expresión para el cálculo del factor de oscilador queda:

$$f = \frac{\Gamma \Delta \cdot 9,119 \times 10^{15}}{m} \quad (4.14)$$

donde Δ es la anchura de banda usada en la descomposición en gaussianas del espectro de AO (figura 4.36). La Tabla 4.15 muestra los valores del factor de oscilador f obtenidos para las dos temperaturas de irradiación. Para estimar f se ha empleado una anchura de gaussiana de $\Delta = 0,77 \text{ eV}$, y se ha tenido en cuenta el modelo de corrección de campo efectivo de Onsager (apartado 3.2a), por tanto, el término $n(E_0/E_{ef})^2$ de la ecuación de Smakula es ~ 1 .

Tabla 4.16. Cálculo del factor oscilador para el defecto E'_{γ} , obtenido a partir de 4.14 y de las pendientes de las rectas representadas en la figura 4.39.

	f (ajuste)
100°C	$0,28 \pm 0,03$
200°C	$0,7 \pm 0,2$

De los resultados de la Tabla 4.15 se observa que los valores de f son altos comparados con los obtenidos en este tipo de muestras irradiadas γ a TA [1] donde $f = 0,20 \pm 0,01$, y con otros trabajos en otro tipo de muestras [2], donde $f = 0,14 \pm 0,1$. Una de las razones podría ser una sobreestimación de la altura de la banda óptica a 5.8 eV como consecuencia de otra banda que solapa con ésta y que crece al mismo ritmo con la dosis de irradiación. Una candidata es la banda situada a 6.8 eV perteneciente al defecto NBOHC (apartado 2.3.2), cuya anchura a media altura es de 1.76 eV. La extracción de esta banda al espectro de AO daría valores más altos de la pendiente en la recta de la figura 4.39 y se obtendría un valor de f más bajo. Para poder estimar correctamente la contribución a esa banda sería necesario realizar medidas de absorción óptica en UVV (ultravioleta vacío)⁶.

Por otro lado, el valor obtenido en este trabajo para f a 100°C coincide con el valor obtenido mediante cálculos haciendo uso de la mecánica cuántica [39]. Este valor, que resulta ser $f = 0.3$, se calcula considerando que en el mecanismo de absorción se produce una transferencia de carga entre los átomos de silicio que forman parte del modelo estructural de vacante de oxígeno, siendo dicha carga el electrón desapareado de uno de ellos [2].

b) Defecto NBOHC

Ya que se ha encontrado correlación entre la concentración del defecto E'_{γ} y su banda de absorción situada a 5.8 eV, es interesante comprobar si existe correlación con la producción de defectos NBOHC y intentar concluir si el precursor de ambos tipos de centros son los enlaces tensionados, como indican los resultados experimentales obtenidos para los mismos tipos de muestras irradiados γ a TA [1] y en otros tipos de sílice [32].

Como ya se vio en el apartado anterior, la evolución de la concentración con la dosis a TA del defecto NBOHC obtenida mediante RPE (NBOHC no silente) difería con respecto a la del defecto E'_{γ} , no sólo en lo referente a la concentración final obtenida, sino también en el ritmo de producción de uno y otro. Sin embargo, como se comentó en el apartado 4.3.3, resultados de AO en otros trabajos establecen una correlación de la banda 4.7 eV perteneciente a este tipo de centro con el defecto E'_{γ} [32]. A 100°C la situación es la misma. En la figura 4.40, se muestra la evolución de la concentración de E'_{γ} y NBOHC calculada por RPE y la altura de la banda a 4.7 eV, todas normalizadas al valor máximo. En ellas se aprecia cómo la banda a 4.7 eV y el defecto

⁶ No hay que confundir el solapamiento con la contribución dada del parámetro M del ajuste mediante la expresión 4.13, puesto que éste es constante durante el proceso de irradiación y no afecta al valor de la pendiente.

E'_γ evolucionan de la misma forma (Figura 4.40b), observándose un comportamiento de producción y aniquilación, mientras en que el caso del NBOHC (no silente) no se observa parecido en la evolución. Más aún, la concentración alcanzada por el centro NBOHC (no silente) ($3,6 \times 10^{16}$ espines/cm³) (Figura 4.40a) es 5 veces menor que la del centro E'_γ . A 200°C, el error experimental obtenido en la concentración del centro NBOHC es tan grande que no se aprecian comportamientos parecidos, por eso no se ha incluido en este análisis.

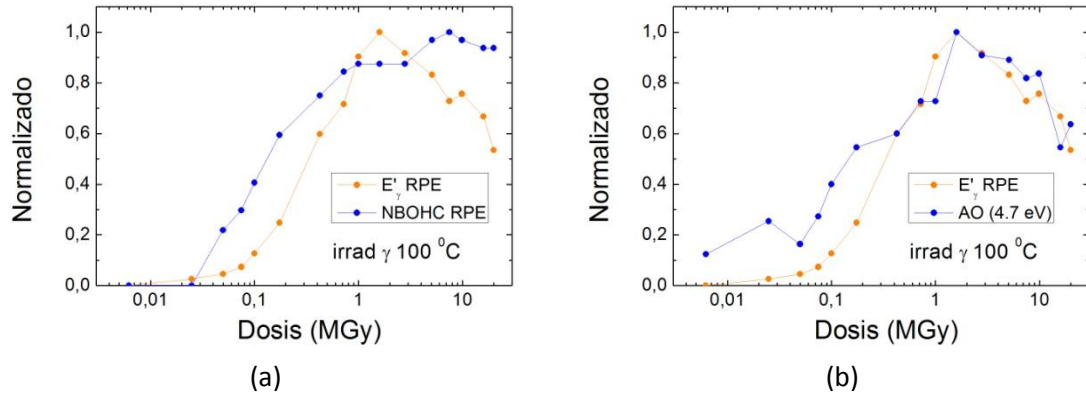


Figura 4.40. Datos de evolución para las irradiaciones a 100°C de los defectos E'_γ y NBOHC obtenidos mediante RPE y AO, y normalizados al su valor máximo.

Al igual que se hizo con la banda óptica del defecto E'_γ (5.8 eV), se ha hecho un ajuste con la expresión 4.13 para los datos de evolución de la banda a 4.7 eV (NBOHC). La curva de ajuste se representa en la figura 4.41 y los parámetros de ajuste en la Tabla 4.16.

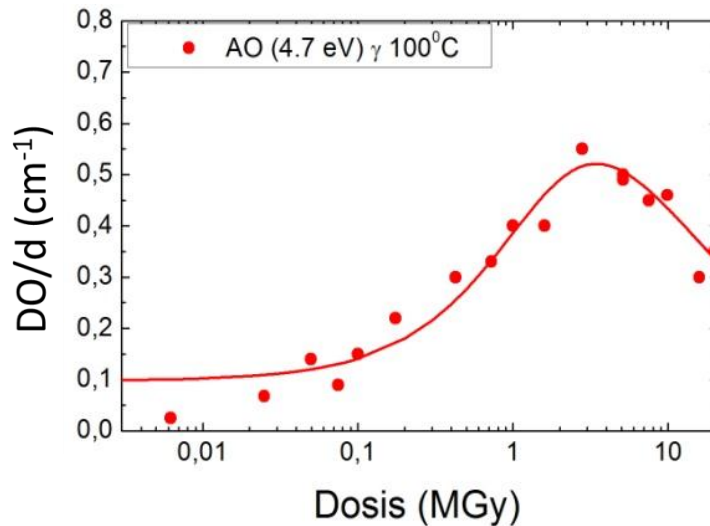


Figura 4.41. Evolución de la banda de AO centrada a 4.7 eV (NBOHC) a 100°C de irradiación γ . La curva de ajuste se ha obtenido a partir de 4.13.

Tabla 4.17. Parámetros de ajuste de las curvas representadas en la figura 4.41, usando la expresión 4.13 y $N_{s0} = 0$. Banda de absorción centrada a 4,7 eV (Defecto NBOHC).

AO (4.7 eV)	a_N	c	d	κN_{E0}	M	R^2
	(MGy ⁻¹)			(cm - 1)		
100°C	0,9 ± 0,4	0,05 ± 0,06	0,02 ± 0,07	0,5 ± 0,1	0,1 ± 0,02	0,9897

De los resultados obtenidos para el ajuste de la banda situada a 4.7 eV, los parámetros c y d del proceso de aniquilación con la dosis muestran valores dentro del error de aquellos obtenidos para el caso del defecto E'_γ (Tabla 4.11 y 4.14). Esto indica que el proceso de aniquilación parece seguir el mismo ritmo durante la aniquilación y que por tanto, parecen presentar un mecanismo de aniquilación común. Sin embargo, el parámetro a_N de producción es ligeramente menor. En principio, esto descarta el enlace tensionado como precursor común de los defectos E'_γ y NBOHC (apartado 2.3.1). Sin embargo, esta diferencia podría ser debido a la contribución del centro NBOHC (no silente) generado a partir del par de grupos OH [33] (Apartado 4.3.3).

De forma similar a como se hizo para el defecto E'_γ y la banda de AO centrada a 5.8 eV, se han representado los datos de concentración obtenidos de este defecto con respecto a la banda centrada a 4.7 eV para la irradiación a 100°C (figura 4.42). También se han ajustado los puntos a una recta y se ha obtenido un coeficiente de determinación R^2 más bajo que el obtenido para el defecto E'_γ y su banda de absorción óptica a 5.8 eV (figura 4.39a), pero aún así puede decirse que hay correlación. La disminución en R^2 , por tanto, se debe al error experimental que presenta el defecto NBOHC. El corte de la recta de ajuste con el eje de abscisas indica la existencia de una contribución constante desde el principio de la irradiación. El valor obtenido del ajuste es $(0,06 \pm 0,04) \text{ cm}^{-1}$, el mismo valor que el parámetro M_{NB} (Tabla 4.16), dentro del error experimental.

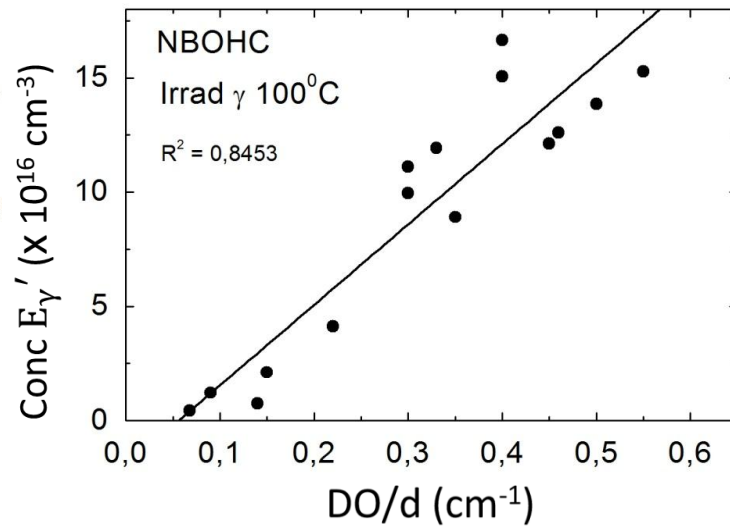


Figura 4.42. Correlación a 100°C de irradiación entre los datos de del defecto E'_γ obtenidos por RPE y los del defecto NBOHC obtenidos mediante AO (4.7 eV).

A partir del valor de la pendiente y de la expresión 4.14, se ha calculado también el factor de oscilador f para el defecto NBOHC. El valor obtenido ha sido de $f = 0,06 \pm 0,01$ por la

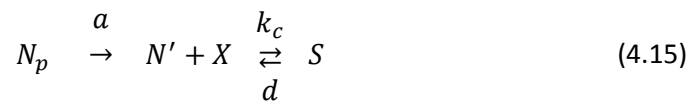
aproximación de Onsager, y se ha empleado una anchura de banda de $FWHM = 0,9 \text{ eV}$. Este valor de f es cercano a los obtenidos por otros autores, cuyos valores son $f = 0,03$ y $f = 0,05$ [2].

La correlación entre el defecto E'_γ y el defecto NBOHC de los datos a 100°C (Figura 4.41b) muestra no sólo la existencia de un mecanismo de formación común, sino también un mecanismo de aniquilación simultáneo a los dos defectos; una posibilidad para explicar estos resultados sería la recombinación de los defectos E'_γ y NBOHC, pero los modelos de creación de defectos (expresiones 4.8 y 4.1) ya incluyen la reacción inversa de recombinación, por lo que este proceso queda descartado. Otra posibilidad sería que la aniquilación involucre a alguna especie presente en el material. Debido a que la muestra KU1 presenta una concentración muy alta de grupos OH, es razonable pensar que las especies H, H_2 ó H_2O sean las especies que intervienen en el proceso, por ejemplo reaccionando con el centro E'_γ y el NBOHC a la vez formando otros defectos. En el siguiente apartado se analizan estas varias posibilidades con mayor detalle.

4.4.4. Difusión de especies y reacción con los centro E'_γ y NBOHC.

De entre las supuestas especies x que pueden reaccionar con los centros E'_γ y NBOHC generados por la irradiación en la muestra KU1, son candidatos: el O, O_2 , H, H_2 , H_2O , Cl, Cl_2 , que se puede formar debido a la alta concentración de OH ($> 1000 \text{ ppm}$) y Cl ($\sim 100 \text{ ppm}$). Las otras especies presentes que son impurezas metálicas (Tabla 3.x) quedan descartadas, principalmente, porque o sustituyen al Si, como el Al, o porque no reaccionan con el silicio y se quedan en sitios intersticiales de la red (apartado 2.1.2).

Si se considera una especie x que se difunde por el material, que es responsable de la aniquilación del defecto E'_γ , es posible introducirla en el modelo dado por el esquema (4.8) y plantear de nuevo las ecuaciones diferenciales de forma más completa:



quedando por tanto:

$$\frac{dN_p}{dD} = -aN_p \quad (4.16a)$$

$$\frac{dN'}{dD} = aN_p - k_c N' X + dS \quad (4.16b)$$

$$\frac{dN_p}{dD} = k_c N' X - dS \quad (4.16c)$$

siendo los parámetros N_p , N y X las concentraciones efectivas de los precursores, de los defectos E'_γ , y de las especies aniquiladoras x desconocida, respectivamente. Por otro lado, S correspondería a la concentración de especie s también desconocida, producto de la reacción del defecto E'_γ y la especie x . El parámetro a sería el ritmo de conversión neto (apartado 4.3.3) y k_c la constante de ritmo del proceso con unidades de cm^3/s (apartado 2.4.2). Hay que tener en cuenta que el parámetro k_c puede representar la constante de ritmo de la reacción limitada por la difusión ($\tau_D \gg \tau_R$) o la constante de ritmo limitada por la reacción local de las especies ($\tau_R \gg \tau_D$), como ya se vio en el apartado 2.4.2.

La aparición del término $k_c N' X$ en la expresión (4.16b) la complica mucho obtener una solución analítica del sistema. Por simplicidad, se aproxima el producto $k_c X$ al valor constante c del apartado anterior, recuperando así la solución dada por la expresión 4.10. De esta manera, como c es un valor constante con su error, obtenido del ajuste, k_c es constante y $c = k_c X$, la concentración de la especie x , debería permanecer prácticamente constante con el tiempo. Este resultado indica que las variaciones son poco significativas comparadas con la cantidad total existente inicialmente en el material. Para hacer estimaciones numéricas, dado que $\Delta X \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, se han tomado para X los valores desde 3×10^{17} hasta 10^{19} cm^{-3} .

Por otro lado, dependiendo de la concentración inicial X de la especie, se obtiene un valor distinto para k_c ; aunque en menor medida también depende de la concentración inicial de la especie desconocida S ó parámetro N_{s0} , puesto que c varía dependiendo de este parámetro como se puede ver en los resultados de ajuste (Tabla 4.11). En la Tabla 4.17 se dan los valores de la constante k_c calculados a partir de $k_c = c/X$ para dos valores de la concentración de X , que se denominan como X_1 y X_2 , teniendo en cuenta dos valores de los parámetros de ajuste N_{s0} , y a las dos temperaturas de irradiación, 100°C y 200°C . En el cálculo, se ha tenido en cuenta el error en el parámetro c del proceso de aniquilación.

Tabla 4.18. Valores k_c obtenidos a partir del parámetro de ajuste c (Tabla 4.11) y dos valores de concentración $X_1 = 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ y $X_2 = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, de la supuesta especie aniquiladora.

	$N_{s0} = 0 \text{ cm}^{-3}$		$N_{s0} = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	
	$k_c(100^\circ\text{C})$	$k_c(200^\circ\text{C})$	$k_c(100^\circ\text{C})$	$k_c(200^\circ\text{C})$
	(cm^3/s)		(cm^3/s)	
X_1	$(6 \pm 3) \times 10^{-25}$	$(5 \pm 2) \times 10^{-24}$	$(13 \pm 5) \times 10^{-25}$	$(12 \pm 5) \times 10^{-24}$
X_2	$(2 \pm 1) \times 10^{-26}$	$(13 \pm 5) \times 10^{-26}$	$(4 \pm 2) \times 10^{-26}$	$(4 \pm 2) \times 10^{-25}$

Con el fin de intentar identificar esta especie, se han calculado los valores k_d de difusión para las especies propuestas (H^0 , H_2 , O^0 , O_2 , H_2O y Cl^0), calculados a partir de los valores de la Tabla 2.3 usando las expresiones 2.12 y 2.15, a las dos temperaturas de irradiación. Otros trabajos estiman que la reacción del H_2 y H_2O con el defecto E'_γ está limitada por reacción y por tanto k_r representa un valor varios órdenes de magnitud menor que su valor de difusión k_d . A partir de los resultados obtenidos de estos trabajos, se han estimado el valor k_r a 100°C y 200°C para

estas especies. Los valores obtenidos de la literatura para la difusión y reacción de las especies propuestas se dan en la Tabla 4.18.

Tabla 4.19. Valores medidos de las constantes de difusión y reacción para las posibles especies aniquiladoras calculados con las expresiones 2.12 y 2.15 a las temperaturas de 100°C y 200°C.

	k_d (100°C) (cm ³ /s)	k_d (200°C) (cm ³ /s)
H ⁰	2.3×10^{-13}	7.6×10^{-13}
H ₂	3.0×10^{-16}	5.8×10^{-15}
O ⁰	8.6×10^{-25}	1.2×10^{-21}
O ₂	2.8×10^{-26}	6.2×10^{-23}
H ₂ O	5.8×10^{-21}	8.5×10^{-19}
Cl ⁰	1.9×10^{-40}	3.6×10^{-34}
	k_r (100°C) (cm ³ /s)	k_r (200°C) (cm ³ /s)
H ₂ O [40]	1.6×10^{-29}	5.3×10^{-26}
H ₂	2.2×10^{-19}	2.7×10^{-18}

A la vista de los resultados de la Tabla 4.17, las especies que presentan la constante de ritmo k_d cercana a la calculada, k_c de este trabajo, son el O y O₂ a 100°C (en rojo en la Tabla 4.18) en orden de magnitud. A la temperatura de 200°C, es la constante de reacción del H₂O es la más cercana a los resultados obtenidos para k_c (en rojo en la Tabla 4.18).

En principio, todos los procesos de difusión y reacción de las especies siguen un comportamiento *Arrhenius* (expresión 2.x), por lo que es conveniente visualizar cómo evoluciona cada una de las constantes en función de la temperatura. La figura 4.43 presenta este tipo de gráfico para las constantes de difusión (k_d) de las especies O⁰, O₂, H₂ y H₂O, así como de las constantes de reacción del H₂ y H₂O (k_r). Para observar el *gráfico Arrhenius* de k_c , se han unido los puntos de los valores $\ln k_c$ obtenidos en este trabajo mediante un recta, para dos concentraciones distintas, X_1 y X_2 . Las líneas discontinuas representan el valor de $\ln k_c$ para el caso en el que $N_{s0} = 0 \text{ cm}^{-3}$ y las líneas negras continuas para $N_{s0} = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Como el error de k_c es del ~40%, entonces el error en $\ln k_c$, sería desplazar todas las líneas ~0,4 (el error es más o menos el tamaño del punto). Los valores obtenidos para Cl⁰ y H⁰ no se han representado, puesto que el *gráfico Arrhenius* cae muy por debajo, o muy por encima, respectivamente, del resto. De los resultados obtenidos para k_c (figura 4.43), se observa que ninguna especie conocida presenta el comportamiento obtenido de la reacción de la especie aniquiladora.

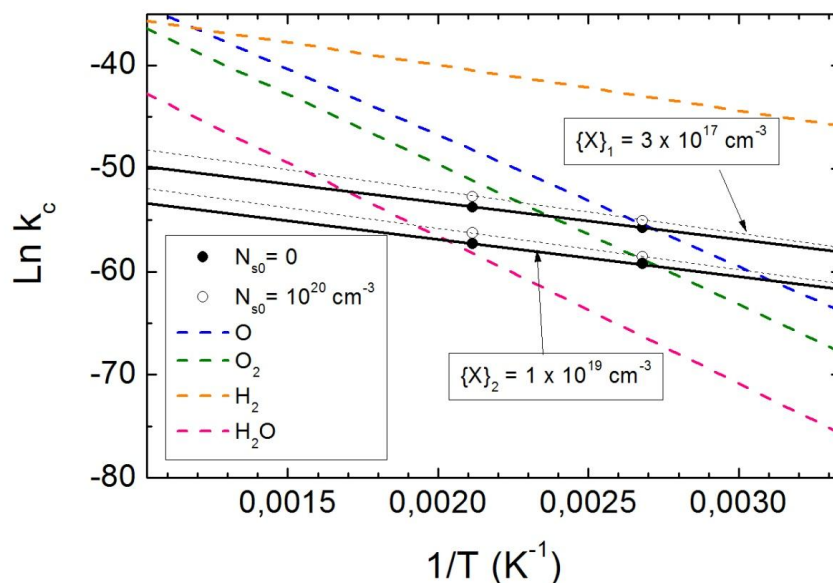


Figura 4.43. Gráfica Arrhenius de las constantes de difusión y reacción para las posibles especies aniquiladoras y del valor de k_c .

A partir de la pendiente de las rectas obtenidas para k_c , se ha estimado el valor de la energía de activación E_a y del factor preexponencial A para los casos $N_{s0} = 0 \text{ cm}^{-3}$ y $N_{s0} = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Como los parámetros estimados de A dependen de la concentración de la especie aniquiladora X , se han representado los resultados gráficamente (figura 4.44), para poder visualizar mejor los resultados, donde los errores de los parámetros estimados dependen del error en k_c . Por tanto, hay que tener en cuenta que los valores del factor A representados presentan un error del $\sim 40\%$.

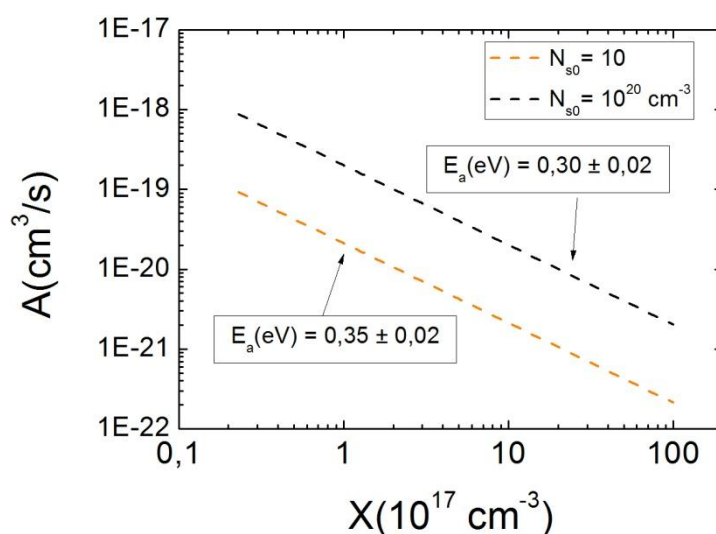


Figura 4.44. Energías de activación obtenidas para dos valores de N_{s0} y dependencia del factor exponencial A con la concentración de reactivo X o especie aniquiladora.

4.4.5. Evolución de la concentración de defectos con el tratamiento térmico en KU1

La figura 4.45 muestra la evolución de los defectos E'_γ , NBOHC y POR en las muestras KU1/ γ -TA, KU1/ γ -100 y KU1/ γ -200. Para las tres temperaturas de irradiación medidas por RPE la muestra KU1 presenta la temperatura de blanqueo del defecto E'_γ más baja de todas las muestras. El proceso de aniquilación del centro E'_γ parece ser el mismo en los tres tipos de irradiación, puesto que en los tres casos, la concentración de defectos comienza a disminuir fuertemente a partir de $\sim 150^\circ\text{C}$ hasta una temperatura de $\sim 400^\circ\text{C}$, donde ya no se detectan centros (figura 4.45a). La única diferencia entre KU1/ γ -TA, KU1/ γ -100 y KU1/ γ -200 es que las concentraciones iniciales son menores porque se produce una aniquilación de centros durante el proceso de irradiación, como se ha visto en el apartado 4.2.2. Si esto es así, parece razonable pensar que sólo existe un mecanismo de aniquilación para esta muestra que comienza a unos 150°C y se completa a 400°C .

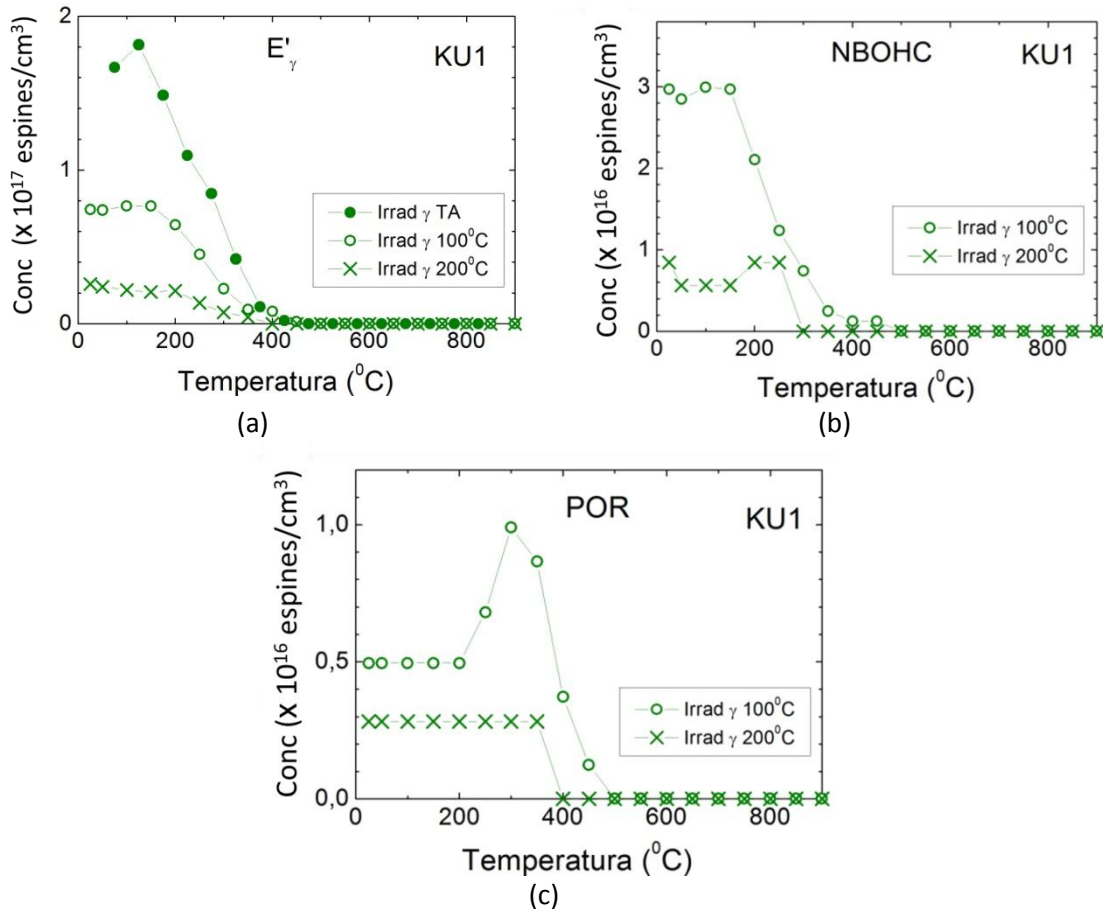


Figura 4.45. Evolución de la concentración de defectos E'_γ , NBOHC y POR en función de la temperatura de blanqueo, en los tres tipos de muestras, KU1/ γ -TA, KU1/ γ -100 y KU1/ γ -200.

También la aniquilación del defectos NBOHC se completa a 400°C (Figuras 4.45b). El defecto POR, sin embargo, se aniquila a 500°C , y se observa un aumento en la concentración de centros POR a partir de 200°C debido a la difusión del oxígeno atómico y la reacción con el defecto NBOHC (expresión 2.25). Este comportamiento no se observa en KU1/ γ -200, aunque

es posible que se deba al error en el cálculo de concentraciones porque se está trabajando cerca del límite de detección del aparato ($\sim 10^{14}$ espines).

Para ver si es posible ver si existe correlación entre la concentración de los NBOHC no silentes detectables por RPE y la concentración de centros E'_γ , en la figura 4.46 se han representado los datos de evolución de KU1/ γ -100 normalizados a su valor máximo de los dos defectos observados por RPE. En ella se puede observar que existe correlación en el proceso de aniquilación de ambos defectos. Esto parece indicar que el origen de ambas aniquilaciones es el mismo. Por otro lado, si los NBOHC no silentes se aniquilan de igual forma que el defecto E'_γ , es muy posible que el resto de NBOHC también lo hagan de la misma manera, puesto que no dejan de ser el mismo defecto. En KU1 irradiada con γ a TA, de otro trabajo de tesis [1], también se observa esta correlación. En la muestra KU1/ γ -200 no se ha podido observar dicha correlación debido al error experimental.

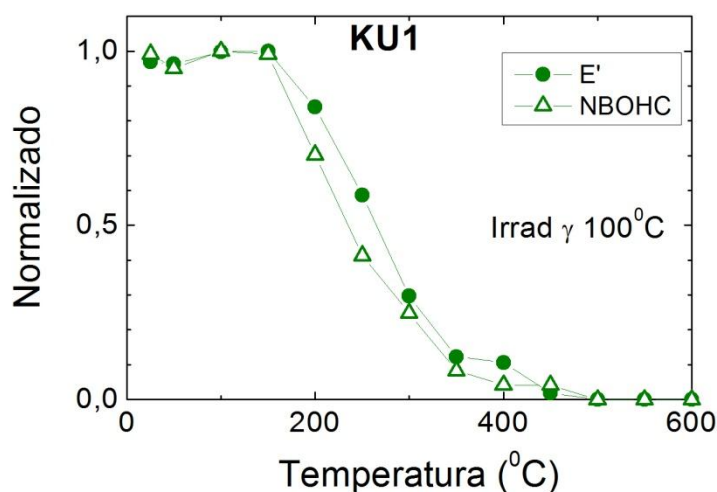


Figura 4.46. Evolución de la concentración de defectos E'_γ y NBOHC en función de la temperatura de blanqueo en KU1/ γ -100. Todos los valores han sido normalizados a su valor máximo.

La correlación entre la aniquilación de los defectos NBOHC no silentes (RPE) y E'_γ (figura 4.46) indica que el mecanismo de blanqueo de los NBOHC (4.7 eV) y los E'_γ , probablemente consiste en una especie aniquiladora que reacciona con ambos defectos y no debido a la recombinación entre los defectos E'_γ y NBOHC. Ese tipo de aniquilación debería producir ritmos de aniquilación diferentes puesto que los E'_γ recombinarían con los 2 tipos de NBOHC: los no silentes (los medidos por RPE) y los silentes (que no se detectan).

a) Cinética de aniquilación del defecto E'_γ

Llegados a este punto, partiendo de la hipótesis de que existe una especie aniquiladora o reactivo que se recombina con el defecto E'_γ . Si se emplea E y R como las concentraciones de

los defectos E'_γ y de reactivo, respectivamente, para formar la especie ER , la ecuación 2.14, se puede reescribir como:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{dR}{dt} = -\frac{d(ER)}{dt} = -k E R \quad 4.17$$

Como en la muestra KU1 todos los defectos E'_γ se aniquilan, la concentración inicial de reactivo $R(0) = R_0$ tiene que ser igual o mayor que el número de defectos E'_γ . Dependiendo de la cantidad de reactivo inicial R_0 se obtienen las siguientes soluciones de 4.17 (T[41]):

$$E(t) = \frac{E_0}{1 + kE_0 t} \quad R_0 = E_0 \quad (4.18a)$$

$$E(t) = \frac{R_0 - E_0}{R_0 e^{k(R_0 - E_0)t} - E_0} \quad R_0 > E_0 \quad (4.18b)$$

$$E(t) = E_0 e^{-k(R_0)t} \quad R_0 \gg E_0 \quad (4.18c)$$

Como ya se vio en el capítulo 2, la variable k de las expresiones es la constante de ritmo de la reacción y su dependencia con la temperatura T , ya sea la reacción limitada por difusión o no, se puede expresar por la relación empírica de Arrhenius (expresión 2.15). Por tanto, las soluciones 4.18 dependerán de la temperatura.

En el proceso de blanqueo térmico isócrono (figura 4.45), la única variable del proceso es precisamente la temperatura, mientras que el intervalo de tiempo Δt permanece constante, con lo que las expresiones 4.18 dejan de tener sentido en cuanto a la dependencia temporal. De esta manera, T cambia en un valor finito ΔT cada intervalo Δt y pasa a ser una variable discreta. Por otro lado, cada valor de concentración obtenido experimentalmente $E_n(T_n)$, representa el valor final del tratamiento a esa temperatura T_n concreta durante Δt . Asimismo, cada punto representa el valor inicial de concentración para el siguiente tratamiento de temperatura T_{n+1} . Teniendo esto en cuenta y usando 4.18 junto con 2.15, se llega a las expresiones que describen la variación de la concentración E_n con la temperatura de blanqueo para una concentración de reactivo inicial R_0 :

$$E_n(T_n) = \frac{E_0}{1 + E_0 A t \left[\sum_{i=1}^n \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T_i}\right) \right]} \quad R_0 = E_0 \quad (4.19a)$$

$$E_n(T) = \frac{E_0 (R_0 - E_0)}{R_0 e^{(R_0 - E_0) A t \left[\sum_{i=1}^n \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T_i}\right) \right]} - E_0} \quad R_0 > E_0 \quad (4.19b)$$

$$E_n(T) = E_0 e^{-R_0 A t \left[\sum_{i=1}^n \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T_i}\right) \right]} \quad R_0 \gg E_0 \quad (4.19c)$$

Estas expresiones permiten ajustar los puntos de la figura 4.45a obtenidos del tratamiento térmico. Para el ajuste se ha usado la expresión 4.19b, puesto que las otras dos son los casos

límite cuando $R_0 = E_0$ y $R_0 \gg E_0$. De esta manera, para un valor concreto de reactivo inicial R_0 , se obtiene la energía de activación E_a y el factor preexponencial A de la expresión de Arrhenius. En la figura 4.47 se han representado los valores experimentales y los puntos obtenidos del ajuste que se han unido como guía para el ojo. Para cualquier valor de R_0 se obtienen buenos ajustes aunque con distintos parámetros E_a y A , siendo el coeficiente de determinación $R^2 \geq 0.9942$ en todos los casos. En concreto, la curva de ajuste está calculada para $R_0 = 20 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

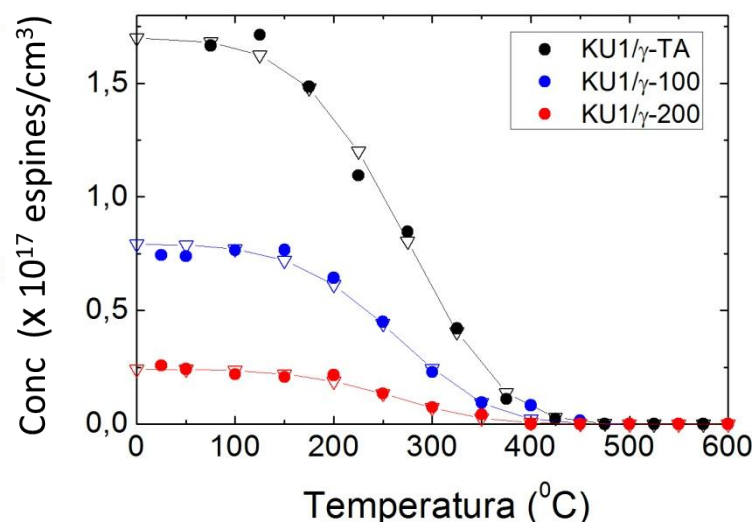


Figura 4.47. Datos experimentales de evolución del defecto E'_γ con la temperatura de blanqueo (puntos de colores) para las muestras KU1/ γ -TA, KU1/ γ -100 y KU1/ γ -200, junto con los valores de ajuste (triángulos invertidos huecos unidos como guía para el ojo) obtenidos mediante la expresión 4.19b ó 4.19c y un valor de $R_0 = 20 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Como para cada valor de R_0 se obtienen diferentes energías de activación y diferentes factores preexponenciales, se han representado estos parámetros de ajuste en un gráfico en lugar de una tabla. En la figura 4.48 se puede observar la fuerte dependencia con R_0 de los valores para la energía de activación E_a (a) y el factor preexponencial A (b). En concreto, para cada muestra, si $R_0 \approx 10E_0$ el factor A disminuye tres órdenes de magnitud y E_a se reduce a la mitad. No obstante, como ocurría en el apartado anterior (apartado 4.4.4), ninguno de los parámetros obtenidos en la literatura para las especies propuestas (Tabla 2.3) vuelve a coincidir con ningún valor obtenido del ajuste, independientemente del valor que toma R_0 . La única especie con valores más cercanos es el hidrógeno molecular H_2 , cuando la reacción con este defecto es limitada por reacción.

⁷ Para esta concentración inicial de reactivo se puede utilizar la expresión 4.19c, puesto que se obtienen los mismos parámetros en el ajuste. Esto indicaría que el reactivo es casi constante en todo el tratamiento.

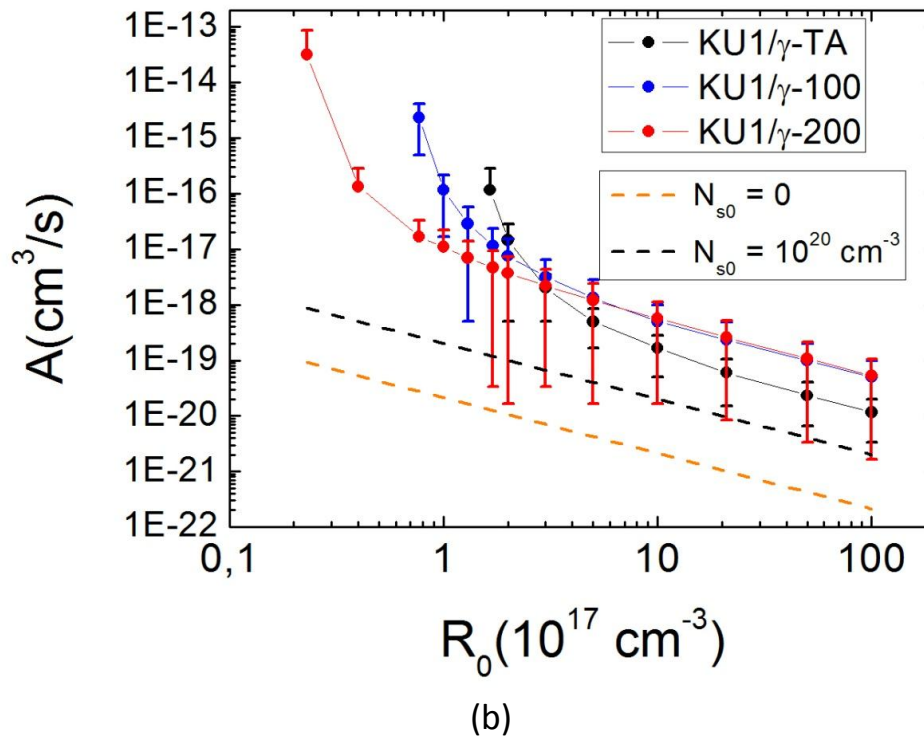
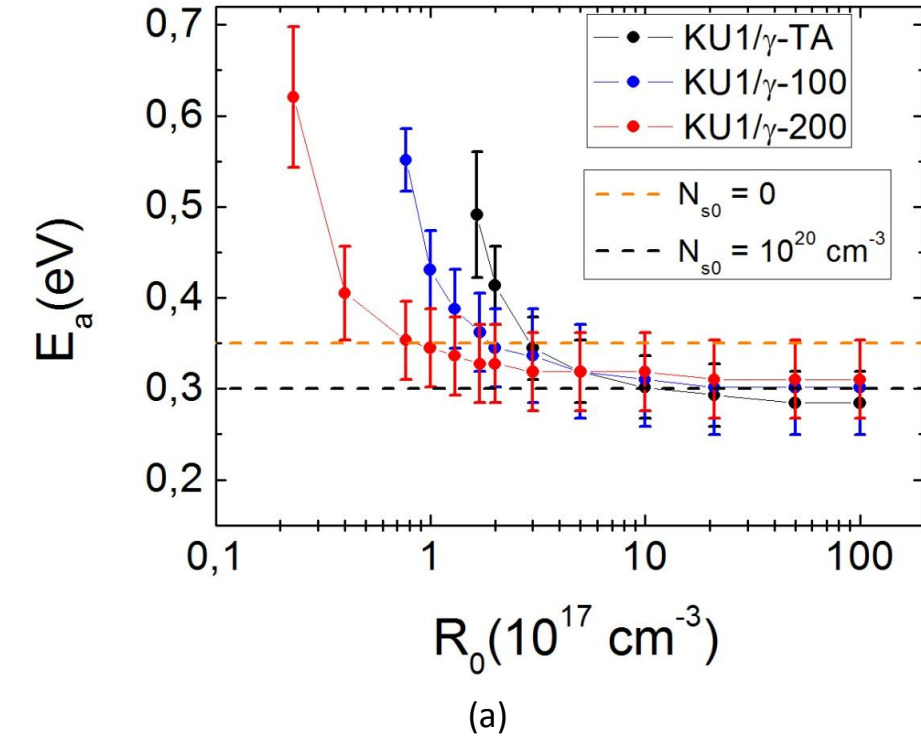


Figura 4.48. Energías de activación E_a a), y factores preexponenciales A b), obtenidos empleando valores distintos de R_0 en el ajuste del modelo 4.19b a los datos de la figura 4.45a. Las líneas discontinuas representan los valores obtenidos de E_a y A en el apartado 4.4.4., que son los obtenidos en la región II o proceso de aniquilación durante la irradiación.

Aparte de representar los valores de E_a y A obtenidos de los tratamientos térmicos, también se han representado en la figura 4.48 los resultados obtenidos para el proceso de aniquilación

en la irradiación o región II (apartado 4.4.4), donde la especie X inicial representa a R_0 . Ambas energías de activación (figura 4.48a), son similares sobre todo cuando $R_0 \geq 3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, y cuando $R_0 \geq 10^{18} \text{cm}^{-3}$ se aproximan más al valor de la energía tomando $N_{s0} = 10^{20} \text{cm}^{-3}$, es decir, a $E_a = 0,30 \pm 0,02 \text{ eV}$. En cuanto a los valores preexponenciales de las irradiaciones, toman valores similares para las tres temperaturas cuando $X \geq 3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$. Esos valores son mayores que los obtenidos para la región II en el proceso de irradiación, aunque para $N_{s0} = 10^{20} \text{cm}^{-3}$ y $R_0 \geq 3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, se acercan más dentro del error. En base estos resultados, podría decirse que se trata del mismo mecanismo de aniquilación en los dos experimentos, es decir, la misma especie aniquiladora. El hecho de que el factor A sea ligeramente menor en el proceso de irradiación, puede ser debido a dos causas. Una de ellas la excitación electrónica y otra la posible variación de la concentración de la especie durante la exposición a los rayos γ .

4.4.6. Discusión de los resultados en KU1

Recordando que los resultados obtenidos para la energía de activación en las irradiaciones y los tratamientos térmicos son similares siempre y cuando la concentración de reactivo en los tratamientos o especie aniquiladora en las irradiaciones sea $\geq 3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$. Asumiendo esta concentración, todas las especies propuestas anteriormente, es decir O^0 , O_2 , H^0 , H_2 , H_2O , Cl^0 , Cl_2 , son candidatas para la aniquilación del centro E'_γ , puesto que la concentración de cloro en la muestra es de $\sim 4 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, el hidrógeno en forma de OH es de $\sim 10^{20} \text{cm}^{-3}$ y el resto son especies intrínsecas de la red; aunque ninguno de los resultados obtenidos en la literatura con respecto a sus constantes de difusión y reacción, coincide con los de k_c obtenidos en este trabajo. A continuación, y con el fin de aclarar este punto y de descartar algunas especies propuestas, se analiza cada una de estas especies por separado.

a) Oxígeno atómico y molecular.

La irradiación γ en $\alpha\text{-SiO}_2$ genera oxígeno atómico intersticial a partir de la reacción 4.7 [31], como ya se comentó en el apartado 4.3.3a. Este oxígeno podría reaccionar con el centro E'_γ creando defectos NBOHC mediante la reacción 2.24 (Capítulo 2). Por tanto, si esta reacción se produce en la región de aniquilación se tendría que observar un aumento considerable en la concentración de defectos NBOHC a partir de 2 MGy de dosis. No obstante, esto no ocurre como se observa en la figura 4.29.

Por otro lado, también el proceso de aniquilación del centro NBOHC tendría que deberse a la reacción con la misma especie, puesto que presenta el mismo mecanismo de aniquilación, como se vio anteriormente. Esto tendría que producir defectos POR como ocurre generalmente cuando un átomo de oxígeno se encuentra con un NBOHC (expresión 2.25). Sin embargo, a partir de 2 MGy no se observa un aumento apreciable de concentración de defectos POR en la irradiación a 100°C , como muestra la figura 4.30. Además la concentración alcanzada por este defecto es $< 10^{16} \text{ espines/cm}^3$, concentración muy pequeña comparada

con el número de especies que se aniquilan a 100°C ($\sim 10^{17}$ espines/cm³). Por tanto, el oxígeno atómico como especie aniquiladora queda descartado.

Cuando se irradian las muestras con rayos γ o láser, se producen moléculas de oxígeno O_2 debido al encuentro de dos átomos de oxígeno (expresión 2.2.6). Estas moléculas se pueden detectar empleando la técnica de fotoluminiscencia [42]. La posibilidad de que esta especie sea la responsable del proceso de aniquilación a altas dosis a 100°C y 200°C también queda descartada por dos razones. La primera es porque no existe apenas difusión de esta especie a 100°C, y la aniquilación de defectos E' sería muy pequeña durante el tiempo de irradiación. A partir de los datos de la Tabla 2.3 y la expresión 2.12 se ha obtenido la constante de difusión D de esta especie a esa temperatura y se ha hallado qué distancia recorre la molécula en un intervalo de tiempo igual al tiempo en el que se detecta la aniquilación, es decir, en aproximadamente 2 MGy que equivalen a un tiempo de $t \sim 8,6$ días. El resultado ha sido que en ese intervalo de tiempo y a 100°C la molécula de O_2 recorre una distancia de ~ 32 Å. Como la concentración de defectos E'_γ es de $\sim 1,5 \times 10^{17}$ espines/cm³, la distancia media entre defectos es de ~ 188 Å⁸. Esta distancia es casi 6 veces mayor que la que recorrería la molécula de oxígeno, por lo que en general, la probabilidad de que alcancen al defecto E'_γ es muy pequeña. La segunda razón es que si la molécula de oxígeno aniquilase un defecto E'_γ , tendría que formar un POR mediante el proceso descrito por la expresión 2.27, y por tanto, haber un aumento en la concentración de este defecto a altas dosis. En la figura 4.30 no se observa dicho comportamiento.

b) Cloro

En el apartado de irradiaciones a TA (apartado 4.3.3), se vio que el grupo SiCl podría ser uno de los precursores del proceso I_E para las muestras S300 y S312, pero no para la muestra KU1 donde este proceso no se da. Tampoco podía serlo del proceso II_E porque es precursor común para todas las muestras, y las sílices de cuarzo fundido no presentan cloro en su composición. Por esta razón, el cloro podría descartarse también como especie aniquiladora puesto que no parece quedar libre en la red por la ruptura de los grupos SiCl (expresiones 2.6 y 2.7) en este tipo de muestra. Tampoco parece quedar libre en las irradiaciones a 100°C y 200°C, puesto que el mecanismo de generación de centros E'_γ es el mismo a las tres temperaturas de irradiación, como así lo demuestra el comportamiento Arrhenius de la reacción de producción (apartado 4.3.3).

c) Hidrógeno atómico y molecular

En el apartado 2.3, se vio que durante la irradiación γ se forma hidrógeno atómico por la ruptura de los enlaces con el hidrógeno en los grupos SiH y SiOH, (expresiones 2.4 y 2.8, respectivamente), siendo el segundo más eficiente en la muestra KU1 por la alta concentración

⁸ Por simplicidad, la distancia media entre defectos se calcula partiendo de que los mismos se distribuyen homogéneamente formando una estructura cúbica. Así, el cálculo de la distancia media sería $1/\sqrt[3]{C}$, siendo C la concentración de defectos

de OH que presenta. Como el hidrógeno atómico H^0 , y también su forma molecular H_2 (resultado de la unión de dos hidrógenos), se difunden por la red con mucha facilidad, a temperaturas más altas que 150K y 200K (apartado 2.4.2), es probable que aniquilen los defectos E'_γ y los NBOHC (expresiones 2.20a y 2.16a), creando así grupos SiH y SiOH, respectivamente. Por tanto, durante la irradiación a temperaturas iguales o mayores que la TA, existe un proceso de creación de H^0 y por otro lado la aniquilación de E'_γ . No obstante, las bandas de absorción en el infrarrojo, pertenecientes al grupo SiH no presentan variaciones con la irradiación a ninguna temperatura (Figura 4.49), por lo que las especies H y H_2 quedan descartadas en principio como especies aniquiladoras. Sin embargo, hay que tener en cuenta el error de detección en las bandas de infrarrojo se estima en $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Por tanto, es posible que el H_2 que se crea aniquile los defectos, y que no se aprecie en las bandas de infrarrojo, puesto que la concentración de especie aniquilada, a partir de los datos de la Tabla 5.X es también más o menos $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$).

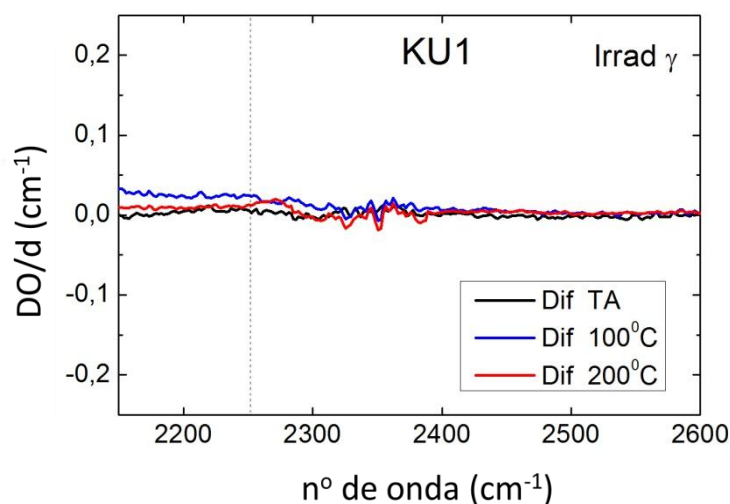
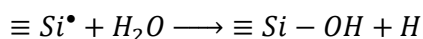


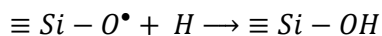
Figura 4.49. Espectros diferencia de infrarrojo de la muestra KU1 irradiada menos la muestra antes de irradiar, para tres temperaturas de irradiación distintas. Datos proporcionados por el CIEMAT.

d) Agua

El agua puede reaccionar con el defecto E'_γ dando lugar a la creación de grupos OH en el material e hidrógeno (expresión 2.30):



A su vez este átomo de hidrógeno libre generado, puede reaccionar con otros defectos paramagnéticos de la red como el defecto NBOHC (expresión 2.16b):



Por tanto, es necesario conocer la concentración de agua para ver si pudiera ser la especie aniquiladora de los defectos E'_γ y NBOHC.

Como ya se vio en el apartado 3.2 el ancho de banda total OH se puede descomponer en 6 componentes tipo Pearson VII (expresión 3.2.7). Cinco de ellas son pertenecientes a modos vibracionales relacionados con diferentes configuraciones del grupo OH. La otra subbanda restante centrada en 3425 cm^{-1} está relacionada con la molécula H_2O [16]. La figura 4.50a muestra el resultado de la descomposición en estas componentes para el espectro de infrarrojo de la muestra KU1 antes de irradiar. Para ello, se ha utilizado el método de mínimos cuadrados dejando libre el parámetro de altura de cada una de ellas y fijando los valores de la anchura y la posición dados en la Tabla 3.1.

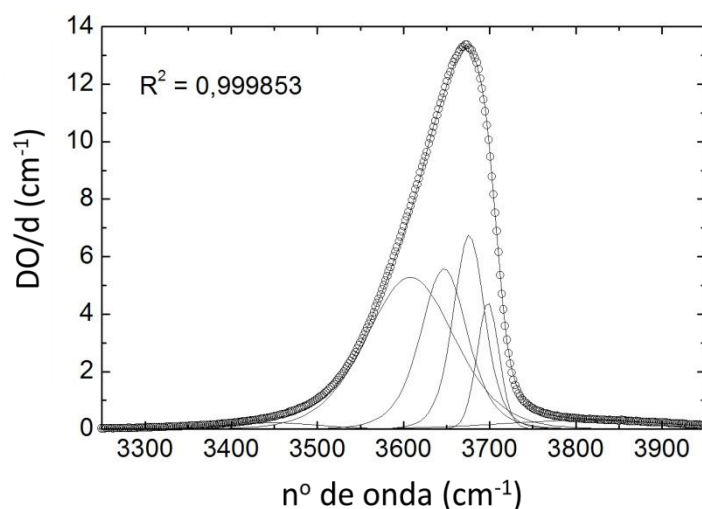


Figura 4.50. Descomposición de la banda OH en seis componentes tipo Pearson VII, para el espectro de infrarrojo en KU1 antes de irradiar.

La componente obtenida a 3425 cm^{-1} antes de irradiar indica la existencia previa de concentración de agua en el material, ya sea de manera libre o ligada por un hidrógeno a algún átomo de la red. A partir de la altura de esta componente (obtenida del ajuste), y usando la expresión 3.2.8 junto con el coeficiente de extinción $\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 81\text{ L/mol cm}$ (Apartado 3.2), se obtiene una concentración de agua de $\sim 26\text{ ppm}$, lo que equivale a una concentración de $\sim 20 \times 10^{17}\text{ cm}^{-3}$. Del resto de componentes, no se puede calcular la concentración de cada contribución por separado, puesto que no se conocen aún los coeficientes de extinción para cada una de ellas (ref. Navarra).

Durante la irradiación, el ancho de banda total centrada en 3670 cm^{-1} presenta variaciones en sus componentes. La figura 4.51 muestra tres espectros diferencia (espectro irradiado menos el espectro sin irradiar) al final de la irradiación a tres temperaturas diferentes, en los cuales se aprecian dichas variaciones.

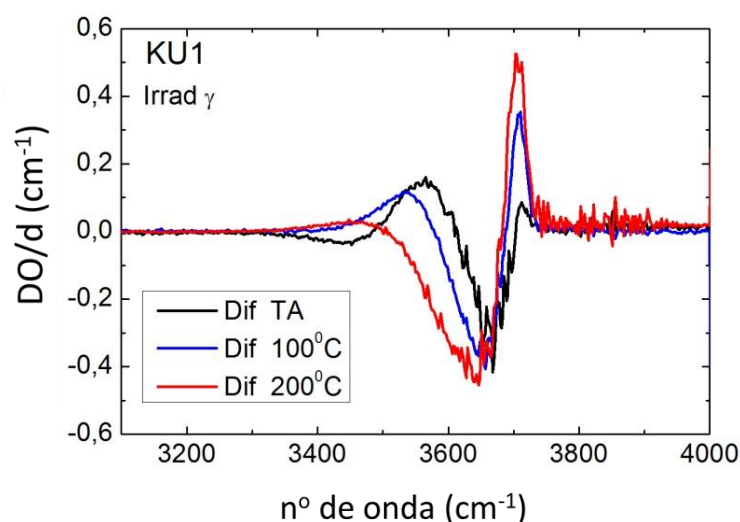


Figura 4.51. Espectro diferencia de las bandas de absorción óptica del infrarrojo. Datos proporcionados por el GMF-CIEMAT.

El análisis de descomposición de la banda permite obtener la variación de las bandas componentes en porcentaje con la irradiación a su máxima dosis y no la variación en concentración, porque no se conocen los coeficientes de extinción para cada una de ellas, exceptuando la perteneciente al agua a 3425 cm^{-1} , donde se pueden obtener los valores de concentración absolutos. La Tabla 4.19a muestra la variación de las mismas a las tres temperaturas de irradiación y la Tabla 4.19b los valores de concentración para el agua. Las variaciones muestran que a las tres temperaturas de irradiación existe una reordenación de los grupos OH del material. En el caso de las irradiaciones a 100°C y 200°C , se observa una disminución en los grupos de configuración de OH ligado (subbandas $3608, 3647$ y 3676 cm^{-1}) y un aumento en los grupos de configuración de OH libre (3698 cm^{-1}). A temperatura ambiente no queda claro si los grupos ligados disminuyen, pero sí se observa un aumento en los libres. También se aprecia que la variación de OH libre es mayor conforme aumenta la temperatura. Con respecto a la componente de los modos vibracionales del agua (3425 cm^{-1}), se observa una disminución de entre el 3-11 % en su concentración, mientras que a 100°C y 200°C , se observa un aumento de entre el 10 -18% y el 6 -18%, respectivamente.

Tabla 4.20. a) Variación en porcentaje de las intensidades de las subbandas asociadas a diferentes configuraciones de grupos OH, obtenidas a la dosis más alta de irradiación y a las tres temperaturas de irradiación.

	TA	100°C	200°C
	$\Delta_{TA} \text{ Co (\%)}$	$\Delta_{100} \text{ Co (\%)}$	$\Delta_{200} \text{ Co (\%)}$
3425 cm^{-1}	-7 ± 4	14 ± 4	12 ± 6
3608 cm^{-1}	$3,8 \pm 0,4$	$0,6 \pm 0,4$	$-5,3 \pm 0,8$
3647 cm^{-1}	$-6,3 \pm 0,7$	$-7,1 \pm 0,7$	-3 ± 1
3676 cm^{-1}	$-2,7 \pm 0,7$	$-1,6 \pm 0,7$	$-1,8 \pm 0,8$
3698 cm^{-1}	$2,3 \pm 0,9$	$8,8 \pm 0,9$	14 ± 1
3810 cm^{-1}	4 ± 3	4 ± 3	14 ± 4

b) Variación de la concentración de agua a las tres temperaturas de irradiación a la dosis más alta.

	TA	100°C	200°C
	(cm^{-3})	(cm^{-3})	(cm^{-3})
Conc. inicial H_2O	$(20.2 \pm 0.5) \times 10^{17}$	$(19.4 \pm 0.4) \times 10^{17}$	$(18.9 \pm 0.5) \times 10^{17}$
Conc. final H_2O	$(18.8 \pm 0.5) \times 10^{17}$	$(22.1 \pm 0.5) \times 10^{17}$	$(21.2 \pm 0.5) \times 10^{17}$
$\Delta \text{ Conc.}$	$(-1 \pm 1) \times 10^{17}$	$(2.7 \pm 0.9) \times 10^{17}$	$(2.3 \pm 1.0) \times 10^{17}$

El aumento de la concentración de agua con la irradiación a 100°C y 200°C no juega, en principio, a favor de esta especie como candidata para aniquilar los defectos de E'_γ y NBOHC, puesto que podría esperarse observar una disminución en la concentración de la misma. No obstante, podría ocurrir que la generación de agua compitiera con el proceso de aniquilación y fuera más eficiente que este último. De hecho, la concentración de agua es ~ 20 veces la concentración de E'_γ aniquilado a 100°C y 200°C de irradiación (figura 4.28). El hecho de que la concentración de agua varíe poco (tabla 4.20) coincide con el requisito de que la concentración de especie aniquiladora fuera constante.

Con respecto a los resultados obtenidos en la figura 4.48a, se ha visto que el valor de la energía de activación correspondiente a una concentración de reactivo $R_0 \approx 20 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ es similar o cercano a $E_a = 0,3 \text{ eV}$; valor obtenido en las irradiaciones cuando $N_{s0} = 10^{20} \text{cm}^{-3}$, donde N_{s0} representa la concentración inicial de especie desconocida S . Ya se comentó, que esta concentración es el valor obtenido de concentración de grupos OH en la muestra (tabla 4.3). A su vez este grupo OH es la especie S generada cuando el agua reacciona con el defecto E'_γ (expresiones 2.30). Considerando que el defecto NBOHC también muestra el mismo mecanismo de aniquilación en los tratamientos térmicos y en las irradiaciones, lo más razonable es que el agua reaccione primero con el defecto E'_γ generando un H^0 móvil, que más tarde aniquila un defecto NBOHC (expresión 2.16b).

4.5. Conclusiones de la irradiación gamma

La concentración y los tipos de defectos obtenidos mediante la irradiación gamma dependen del tipo de sílice empleado. En general, la concentración y la variedad de defectos generados en cuarzo fundido son mayores que en sílice sintética fundida. Por lo tanto, se concluye que las sílices sintéticas estudiadas son más resistentes a la irradiación gamma, siendo la más resistente de todas la sílice del tipo KS4V.

El hecho de que algunas sílices muestren mayor concentración de defectos E'_{γ} no está relacionado directamente con que contengan mayor o menor número de impurezas o contenido de OH. De nuestros resultados se desprende que el método de fabricación es el responsable de generar mayor o menor contenido de precursores.

En los espectros de RPE asociados al defecto E'_{γ} se ha observado la forma de línea L1 en la irradiación γ a 100°C y 200°C en todas las muestras, exceptuando KU1, y la línea L2 en todas las muestras a las tres temperaturas de irradiación γ . La evolución en la forma de línea desde L1 a L2 con la dosis de irradiación a 100°C, revela la existencia de al menos dos precursores distintos. A 200°C de irradiación también existen al menos dos precursores. No obstante, la forma de línea no evoluciona completamente hacia L2 debido a la relajación estructural del defecto por efecto de la temperatura. Este comportamiento intrínseco del defecto también ocurre a 100°C de irradiación, pero es casi inapreciable.

Después de haber irradiado todas las muestras a 100°C y 200°C, se ha visto en los tratamientos térmicos, que hasta no alcanzar la temperatura a la que fueron irradiadas, no se observan cambios en la forma de línea del defecto E'_{γ} . Este comportamiento es debido a la relajación estructural del defecto durante la irradiación.

Mediante el modelo de Maskhov simplificado, se han podido estudiar las cinéticas de producción de los defectos E'_{γ} , NBOHC y AIOHC creados por la irradiación γ a temperatura ambiente en todas las sílices, exceptuando la muestra KS4V, que presenta una concentración muy baja de centros paramagnéticos. A partir de este modelo, se ha visto que ocurren dos procesos para cada tipo de defecto en todas las sílices: el proceso I (rápido) que ocurre a bajas dosis ($\lesssim 0,2 \text{ MGy}$) y el proceso II (lento) que ocurre a altas dosis (hasta 14 MGy). Dependiendo del tipo de defecto y de los resultados obtenidos del modelo se llega a las siguientes conclusiones:

- a) En el caso del defecto E'_{γ} , el hecho de que exista una forma de línea L2 al comienzo del proceso II muestra que el cambio de forma de L1 a L2 ocurre antes de dicho proceso. Esto constata la existencia de al menos dos precursores que forman parte del proceso I. Los posibles precursores son los enlaces tensionados Si-O-Si, los grupos Si-H y los defectos ODC. Con respecto al proceso II, el hecho de que no cambie la forma de línea L2 con la dosis y de que todas las muestras presentan el mismo ritmo de producción, señala la existencia de un único precursor. El principal candidato como precursor es el enlace

tensionado Si-O-Si, aunque no se descartan los ODC. En el caso de la muestra I301 podría existir un precursor diferente o más de uno.

b) Se ha podido estudiar la evolución del defecto NBOHC no silente en los tipos de sílice KU1 y S312. Los ritmos similares permiten concluir que ambas muestras presentan el mismo precursor para el proceso II. Se proponen como precursores posibles los enlaces tensionados Si-O-Si y los grupos hidroxilo Si-OH en configuración cíclica o lineal. Los resultados de absorción óptica en el infrarrojo apuntan a que el precursor del proceso II es el grupo hidroxilo.

c) El defecto AIOHC sólo se observa en las sílices de cuarzo fundido (I301, Q310 y H102), que son las que contienen aluminio. Con respecto a la evolución del defecto con la dosis, los resultados del modelo de producción constatan la existencia de un precursor común del proceso II para las muestras Q310 y H102. Los resultados de evolución del defecto AIOHC junto con la rápida difusión del catión H^+ , señalan como precursor del proceso I al grupo $\{AlO_4^-/H^+\}^0$, y como precursor del proceso II al grupo anterior, pero con los compensadores de carga Li^+ ó Na^+ en lugar de H^+ .

4.5.1. Conclusiones del tipo de sílice KU1.

El estudio de la evolución del defecto E'_γ con la irradiación γ en KU1 mediante el modelo cinético de producción-aniquilación propuesto en este trabajo concluye que el mecanismo de producción a las tres temperaturas de irradiación es el mismo. Puesto que en las irradiaciones γ a TA para este tipo de muestra se ha deducido que sólo existe un precursor del proceso II (enlace tensionado Si-O-Si), se propone que a 100°C y 200°C de irradiación en KU1 actúa el mismo precursor.

Mediante el modelo propuesto se ha podido observar el comportamiento Arrhenius del ritmo de producción del defecto E'_γ . A partir de este resultado, se ha podido estimar la energía de activación del mecanismo de producción del defecto, resultando ser $0,24 \pm 0,05$ eV. También se ha estimado la energía de activación del proceso inverso, $0,57 \pm 0,05$ eV, así como la concentración de precursores del E'_γ en la muestra KU1, que se estima entre $3 \times 10^{17} cm^{-3}$ y $4 \times 10^{17} cm^{-3}$.

Por otro lado, los resultados de absorción óptica junto con los de RPE, permiten obtener una correlación existente entre la banda a 4.7 eV asociada al defecto NBOHC y el defecto E'_γ en la evolución con la dosis γ a 100°C. Esto confirma al enlace tensionado como precursor en KU1 y por tanto, en todas las sílices, exceptuando I301.

No existe correlación, sin embargo, entre la banda a 4.7 eV y los defectos NBOHC “no silentes” en la evolución a 100°C de irradiación γ . Por tanto, se concluye que ambos defectos provienen de precursores diferentes.

Los resultados de la aniquilación del defecto E'_γ (región II) durante la irradiación γ a 100°C y 200°C siguen un comportamiento Arrhenius, lo que indica un mecanismo único.

Se ha visto que existe correlación en la evolución de blanqueo en los tratamientos térmicos entre el defecto E'_{γ} y el NBOHC “no silente” en KU1. Esto indica que ambos defectos, muestran el mismo ritmo de aniquilación, y por tanto, el mismo mecanismo de aniquilación. Asumiendo que ambos defectos provienen de precursores distintos, la idea de recombinación de un E'_{γ} y un NBOHC provenientes de un enlace tensionado no parece ser el mecanismo de aniquilación del defecto E'_{γ} , sino que existe una única especie aniquiladora que produce la destrucción de ambos defectos.

Asumiendo la difusión de una especie aniquiladora, la energía de activación y los factores preexponenciales que determinan el ritmo de reacción de aniquilación son similares a los obtenidos en los tratamientos térmicos isócronos. Esto indica que tiene lugar el mismo mecanismo de aniquilación en ambos experimentos. No obstante, cabe señalar que el hecho de que el factor preexponencial sea algo menor que en los tratamientos térmicos podría ser debido a que la irradiación pueda influir en la concentración inicial de la especie aniquiladora o que la excitación electrónica pueda estar alterando el ritmo de aniquilación.

Se ha comprobado que la concentración de H_2O en KU1 apenas cambia con la irradiación. Por otro lado, las pequeñas variaciones en las componentes de la banda IR con la irradiación muestran que existe una reordenación de los grupos OH en el material. Estos resultados, junto con el análisis de aniquilación de E'_{γ} , tanto en la irradiación como en los tratamientos térmicos, señalan como especie aniquiladora al agua. Es probable que el agua reaccione con un defecto E' para formar un grupo OH, generando un hidrógeno móvil que aniquilaría a un NBOHC, formando otro grupo OH más.

Por último, los resultados obtenidos en este trabajo para las irradiaciones γ a las tres temperaturas muestran que la muestra KS4V es la más resistente a la radiación γ con respecto al resto de sílices, en lo que se refiere a la formación de defectos paramagnéticos. Por tanto este sería el material de elección para fabricar dispositivos sometidos a intensa radiación γ en los reactores. Por otra parte la muestra KU1 también es apropiada para su uso en los sistemas de diagnóstico que operarán a una temperatura de entre 100°C y 200°C, ya que, a estas temperaturas de irradiación, los defectos muestran un claro descenso en la concentración con respecto a la irradiación a temperatura ambiente.

Bibliografía

1. León, M., *Efectos de la radiación gamma y neutrónica en las propiedades ópticas del óxido de silicio amorfo*, in *Departamento de Física de Materiales* 2011, UAM: Madrid.
2. Pacchioni, G., L. Skuja, and D.L. Griscom, *Defects in SiO₂ and Related Dielectrics: Science and Technology* 2000, USA: Kluwer Academic Publishers.
3. Griscom, D.L., *Electron Spin Resonance in Glasses*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1980. **40**: p. 211-272.
4. Griscom, D.L., *E' center in glassy SiO₂: Microwave saturation properties and confirmation of the primary ²⁹Si hyperfine structure* *Phys. Rev. B*, 1979. **20**(5): p. 1823.
5. Griscom, D.L., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, 1984. **Sect. B 1**.
6. Warren, W.L., et al., *Paramagnetic Point Defects in Amorphous Silicon Dioxide and Amorphous Silicon Nitride Thin Films*. *J. Electrochem. Soc.*, 1992. **139**(3).
7. Skuja, L., *Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1998. **239**(1-3): p. 16-48.
8. Agnello, S., et al., *Experimental evidence for two different precursors of E'γ centers in silica*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2004. **345 & 346**.
9. Griscom, D.L., *Fundamental radiation-induced defect centers in synthetic fused silicas: Atomic chlorine, delocalized E' centers, and a triplet state*. *Phys. Rev. B*, 1986. **34**(11).
10. Skuja, L., et al., *Hydrogen-related radiation defects in SiO₂-based glasses*. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2008. **In press**.
11. Griscom, D.L., *Defects in Amorphous Insulators*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1978. **31**: p. 241-266.
12. Griscom, D.L. and C.I. Merzbacher et al, *Electron spin resonance studies of defect centers induced in a high-level nuclear waste glass simulant by gamma-irradiation and ion-implantation*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1999. **258**: p. 34-47.
13. Agnello, S., et al., *Structural relaxation of E'γ centers in amorphous silica*. *Phys. Rev. B*, 2002. **66**(11).
14. Plotnichenko, V.G., V.O. Sokolov, and E.M. Dianov, *Hydroxyl groups in high-purity silica glass*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2000. **261**.
15. Navarra, G., et al., *Temperature effects on the IR absorption bands of hydroxyl and deuterioxyl groups in silica glass*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2009. **355**.
16. Davis, K.M. and M. Tomozawa, *An infrared spectroscopic study of water-related species in silica glasses*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1996. **201**.
17. Schmidt, B.C., F.M. Holtz, and J.M. Béný, *Incorporation of H₂ in vitreous silica, qualitative and quantitative determination from Raman and infrared spectroscopy*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1998. **240**.
18. van der Steen, G.H.A.M. and H. van der Boom, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1977. **23**.
19. García Solé, J., L.E. Bausá, and D. Jaqué, *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, ed. L. John Wiley & Sons 2005, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, Spain.
20. Griscom, D.L., *Phys. Rev. B*, 1980. **22**.
21. Buscarino, G., S. Agnello, and A. Parlato, *Electron paramagnetic resonance line shape investigation of the ²⁹Si hyperfine doublet of the E'γ center in α-SiO₂*. *Phys. Stat. Sol. (c)*, 2007. **4**(3).
22. Agnello, S., et al., *Modifications of optical absorption band of E'g center in silica*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2005. **351**.
23. Weeks, R.A. and E. Sonder, *Paramagnetic Resonance II*, ed. A.P. Low. W. 1963, New York.
24. Nishikawa, H., et al., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1994. **179**.

25. Boscaino, R., et al., *nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B*, 1996. **116**.
26. Mashkov, V.A., *Fundamental Role of Creation and Activation in Radiation-Induced Defect Production in High-Purity Amorphous SiO₂*. *Physical Review Letters*, 1995. **76**(16): p. 4.
27. Griscom, D.L., *Fractal kinetics of radiation-induced point-defect formation and decay in amorphous insulators: Application to color centers in silica-based optical fibers*. *Physical Review B*, 2001. **64**(17).
28. Agnello, S., et al., *Paramagnetic defects in amorphous silica*. *Recent Res. Devel. Non-Crystalline Solids*, 2002. **2**.
29. Hosono, H., et al., *Experimental evidence for the Si-Si bond model of the 7.6 eV band in SiO₂ glass*. *Phys. Rev. B*, 1991. **44**(21): p. 12043.
30. Imai, H., et al., *Generation of E' centers and oxygen hole-centers in synthetic silica glasses by gamma-irradiation*. *Physical Review B*, 1993. **48**(5): p. 3116-3123.
31. Skuja, L., et al., *Defects in oxide glasses*. *Phys. Stat. Sol. (c)*, 2005. **2**(1): p. 15-24.
32. Kajihara, K., et al., *Intrinsic defect formation in amorphous SiO₂ by electronic excitation: Bond dissociation versus Frenkel mechanisms*. *Phys. Rev. B*, 2008. **78**.
33. Stapelbroek, M., et al., *Oxygen-Associated Trapped-Hole Centers in High-Purity Fused Silica*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1979. **32**: p. 313-326.
34. Skuja, L., et al., *An increased F₂-laser damage in "wet" silica glass due to atomic hydrogen: A new hydrogen-related E'-center*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2006. **352**.
35. Rothman, S.J., *Diffusion of Alkali ions in Vitreous Silica*. *Journal of American Ceramic Society*, 1982. **65**: p. 578.
36. Doremus, R.H., *Diffusion of Reactive Molecules in Solids and Melts*, ed. J.W. Sons 2002, USA.
37. Ikuta, Y., et al., *Effects of H₂ impregnation on excimer-laser-induced oxygen-deficient center formation in synthetic SiO₂ glass*. *Applied Physics Letters*, 2002. **80**(21): p. 3916-3918.
38. Moróño, A. and E.R. Hodgson, *Radiation induced optical absorption and radioluminescence in electron irradiated SiO₂*. *Journal of Nuclear Materials*, 1998. **258**: p. 1889-1892.
39. Sempolinski, D.R., et al., *Effects of glass forming conditions on the KrF-excimer-laser-induced optical damage in synthetic fused silica*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1996. **203**: p. 69-77.
40. Nuccio, L., S. Agnello, and R. Boscaino, *Role of H₂O in the thermal annealing of the E'_γ center in amorphous silicon dioxide*. *Phys. Rev. B*, 2009. **79**.
41. Messina, F., *Role of hydrogen on the generation and decay of point defects in amorphous silica exposed to UV laser radiation*, in *DIPARTIMENTO DI SCIENZE FISICHE ED ASTRONOMICHE 2007*, Università Degli Studi Di Palermo: Palermo.
42. Skuja, L. and B. Güttler, *Detection of Interstitial Oxygen Molecules in SiO₂ Glass by a Direct Photoexcitation of the Infrared Luminescence of Singlet O₂*. *Phys. Rev. Lett.*, 1996. **77**(10).

5. Irradiación con neutrones.

5.1. Efectos de la irradiación con neutrones

La irradiación con neutrones en los tres tipos de sílice empleadas (KS4V, KU1 y I301) genera principalmente los defectos paramagnéticos E'_γ , NBOHC⁹ y POR. Las posiciones y la forma de línea obtenidas en los espectros de RPE medidos a temperatura ambiente y 90 K son análogos a las estructuras de línea que presentan los mismos defectos obtenidos para todas las muestras en las irradiaciones γ . Sin embargo, existen diferencias en cuanto a su concentración relativa así como en la anchura y posición de las líneas, como se detalla en los siguientes apartados.

Otros autores ya han realizado medidas de RPE en muestras irradiadas con neutrones rápidos a fluencias iguales o incluso mayores que las de este trabajo, detectando los defectos paramagnéticos E'_γ , NBOHC y POR [1]. No obstante, en sus trabajos no se han analizado en detalle las diferencias producidas en los espectros de RPE de cada defecto con respecto al tipo de la radiación ionizante (rayos x o γ).

Las irradiaciones con neutrones producen una mayor concentración de defectos paramagnéticos que las irradiaciones γ . En las irradiaciones a baja fluencia de neutrones ($10^{21}n/m^2$), los tres tipos de sílice muestran una concentración total de $\sim 2 \times 10^{18}cm^{-3}$, que es más del doble que la obtenida para las irradiaciones γ ; para alta fluencia ($10^{22}n/m^2$) la concentración total de defectos paramagnéticos es 6 ó 7 veces mayor que a baja fluencia. En particular, en las irradiaciones con neutrones la concentración de defectos POR es mayor (más del doble) que la concentración generada de defectos NBOHC, al contrario que ocurría en las irradiaciones γ .

Cabe destacar el comportamiento de la muestra KS4V, donde la concentración total de defectos alcanzada en las irradiaciones γ era casi indetectable, mientras que en el caso de irradiar con neutrones alcanza valores similares a la que presentan las otras dos muestras (KU1 y I301).

5.1.1 Defecto E'_γ

En la Figura 5.1 se han representado los espectros RPE (normalizados) correspondientes al defecto E'_γ de la muestra KU1 producidos por las irradiaciones con neutrones a las fluencias de $10^{21}n/m^2$ y $10^{22}n/m^2$. Como se puede observar, a la fluencia más baja los espectros de los tres tipos de sílice son muy parecidos salvo ligeras variaciones en los valores g_1 y g_2 (Figura 5.1a). La diferencia más clara la presenta la muestra KS4V, cuyos espectros presentan una estructura en la línea a bajo campo ya observada en las irradiaciones γ (apartado 4.1.1), y

⁹ En los siguientes apartados sólo nos referimos al defecto NBOHC de tipo “no silente” puesto que no hay datos de absorción óptica para detectar la banda de absorción a 4.7 eV asociada a los dos tipos de NBOHC, “silente” y “no silente”.

asociada al defecto E'_δ (figura 4.2). Con respecto a la concentración de defectos E'_γ , la sílice de tipo KS4V muestra una concentración tres veces menor que las otras dos. A fluencia alta de neutrones (Figura 5.1b), los espectros también son parecidos entre sí, aunque el de la muestra I301 es ligeramente más ancho que el resto. Con respecto a la concentración, a esta fluencia los tres tipos de sílice muestran una concentración similar de defectos E'_γ . Comparando con las de baja fluencia, la concentración de defectos es 6 veces mayor en las muestras KU1 y I301, y casi veinte veces mayor en la KS4V.

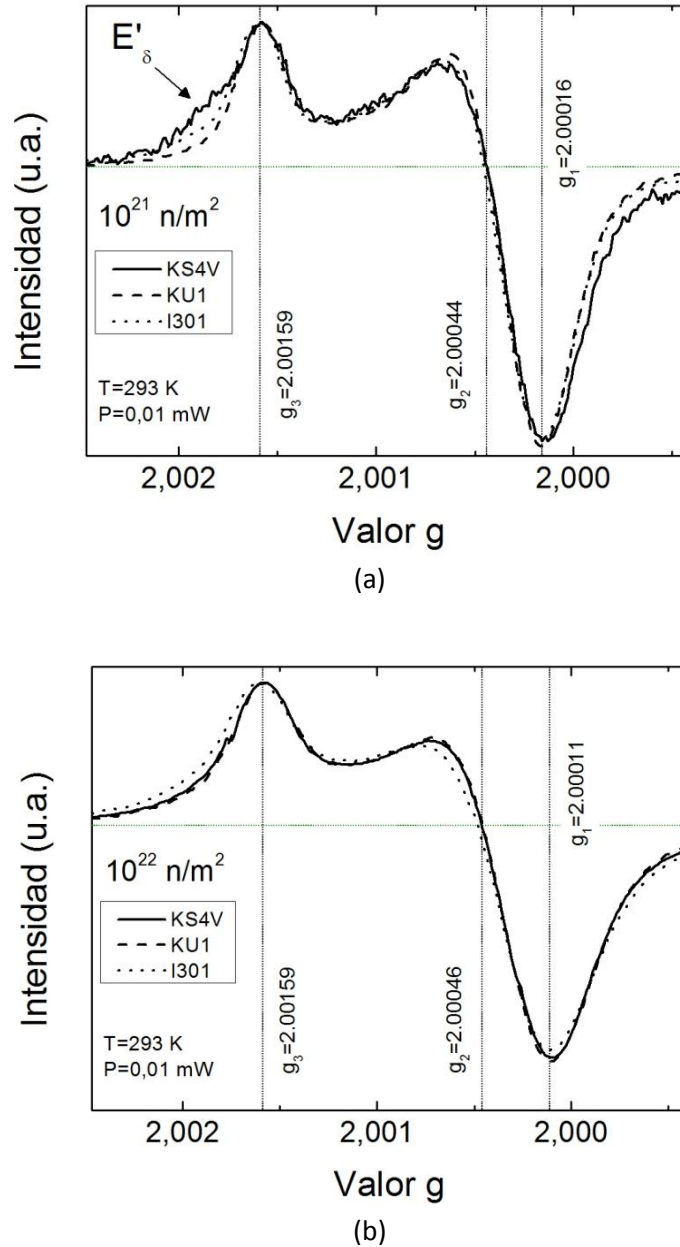


Figura 5.1. Espectros RPE del defecto E'_γ normalizados para la intensidad del pico a bajo campo, obtenidos para los tres tipos de sílices irradiadas con neutrones a una fluencia de: a) 10^{21} n/m^2 (a) y b) 10^{22} n/m^2 . Los valores principales g_1 , g_2 , g_3 se han señalado con líneas verticales.

Comparando las posiciones de los valores principales (matriz g) a las dos fluencias, se observa que el valor g_3 coincide hasta la quinta cifra decimal (Figura 5.1). En cambio, el valor g_1 es algo mayor y el valor g_2 es algo menor en los espectros RPE de baja fluencia (Figura 5.1a) con respecto a los de alta fluencia (Figura 5.1b). Por tanto, los espectros RPE obtenidos indican la existencia de entornos de defecto ligeramente diferentes a las dos fluencias. Además, la separación entre g_1 y g_2 en los espectros de la Figura 5.1b es mayor, lo que indica una simetría algo más ortorrómbica del defecto E'_γ a alta fluencia de neutrones.

Para comparar mejor el efecto de ambas fluencias, se han representado los espectros de RPE obtenidos para KU1 en la Figura 5.2. También se han representado los perfiles de línea L1 (Figura 5.2a) y L2 (Figura 5.2b) observados en las irradiaciones γ del apartado 4.3.1. Todos los espectros se han medido empleando los mismos parámetros y se han normalizado al valor máximo que presenta su componente g_3 , cuya posición apenas varía con el tipo de irradiación.

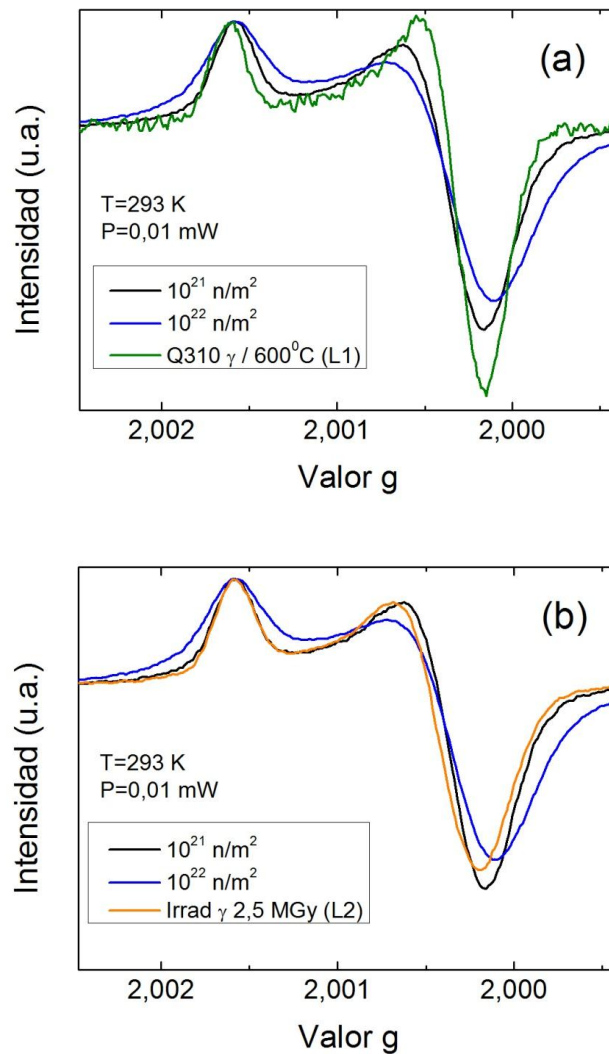


Figura 5.2. Espectros RPE del defecto E'_γ obtenidos para KU1 irradiadas con neutrones a las dos fluencias junto con las formas de línea L1 y L2 presentes en las irradiaciones γ , espectros (a) y (b), respectivamente. Nótese que L1 es el espectro RPE que presenta Q310 a 600°C y L2 es el que presenta KU1 a todas las dosis γ .

Como se puede observar en la Figura 5.2, la irradiación con neutrones da lugar a un perfil de línea más parecido a L2 (Figura 5.2 b) que a L1 (Figura 5.2 a). Además, para $10^{21}n/m^2$ la línea casi coincide con L2; aunque los valores g_1 y g_2 son ligeramente menores en el caso de neutrones a baja fluencia. Puesto que en la irradiación con neutrones existe una dosis de irradiación γ adicional, cuyo valor se estima en 2 MGy para baja fluencia y 20 MGy para alta (apartado 3.4.2b), era de esperar dicha similitud, ya que, como se vio en el apartado 4.1.1, a la dosis γ acumulada de 2 MGy la forma de línea era de tipo L2 para todas las sílices. Con respecto a la anchura de línea, se observa que aumenta según el orden: L1, L2, $10^{21}n/m^2$ y $10^{22}n/m^2$, si bien las anchuras de L2 y baja fluencia ($10^{21}n/m^2$) son parecidas. Esta diferencia de anchuras se aprecia por ejemplo en la línea a campo bajo asociada g_3 .

5.1.2 Defectos NBOHC y POR

Cuando se realizan medidas a temperatura ambiente y a 90 K con barridos más grandes que para el espectro E'_γ a las dos fluencias, se observan líneas pertenecientes a los defectos NBOHC (no silente) y POR ya vistas en las irradiaciones γ (capítulo 4). En la Figura 5.3. aparecen representados los espectros obtenidos para las muestras KS4V (medidos a TA: (a) y ~ 90 K: (c)) y KU1 (medidos (a) TA: b y ~ 90 K: (b)) irradiadas a alta fluencia ($10^{22}n/m^2$). La muestra I301 presenta un espectro similar a las otras dos, pero dicho espectro no ha sido representado por simplicidad. Debido al efecto de la baja temperatura (apartado 3.1.6), las medidas a 90 K muestran una mejor resolución, lo que permite identificar mejor los defectos paramagnéticos NBOHC y POR. En la parte superior de la figura, los diagramas de barras muestran las posiciones de las líneas de resonancia para los defectos NBOHC y POR, cuyos valores principales se dan en la Tabla 2.2. Las líneas que presenta el defecto E'_γ , más estrechas e intensas que el resto, han sido cortadas con el fin de observar mejor los defectos NBOHC y POR. Los espectros RPE obtenidos a baja fluencia de neutrones muestran las mismas características, aunque las líneas son menos intensas.

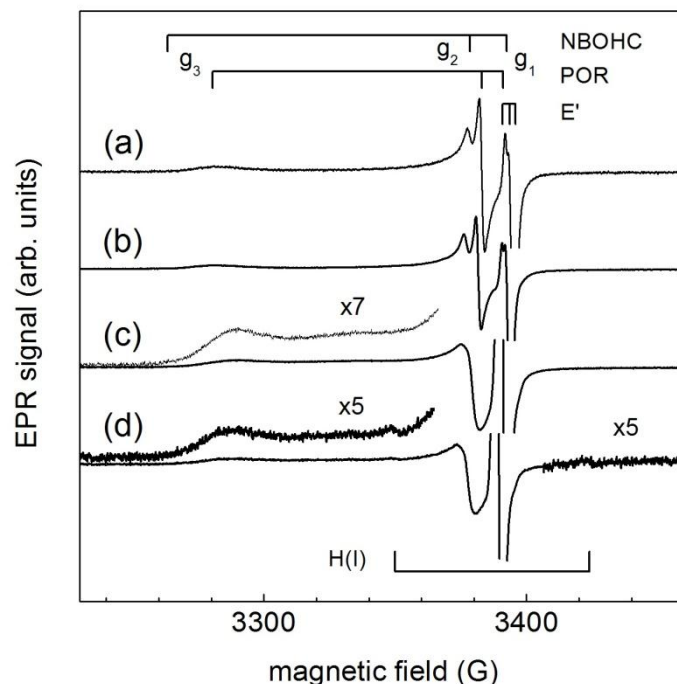


Figura 5.3. Espectro de RPE de la muestra KS4V ((a) medido a 90 K y (c) a temperatura ambiente) y de la muestra KU1 ((b) medido a 90 K y (d) a temperatura ambiente), irradiadas con neutrones a $10^{22}n/m^2$. El diagrama de barras de la parte superior muestra las posiciones en campo magnético de g_1 , g_2 y g_3 , para los defectos E'_γ , NBOHC y POR (Tabla 2.2). El diagrama de la parte inferior muestra la separación del doblete para el defecto H(I) observado en KU1. Algunas partes de bajo campo del espectro aparecen amplificadas para poder observar mejor las líneas.

En los espectros RPE medidos a temperatura ambiente de la Figura 5.3 se observa un ensanchamiento en las líneas de los defectos NBOHC y POR. Este ensanchamiento ya ha sido observado por otros autores en muestras irradiadas γ [2]. También se aprecia en las irradiaciones γ a temperatura ambiente de este trabajo (apartado 4.1.1), pero la concentración de defectos de oxígeno es tan baja que no permite observar con resolución toda la estructura de línea.

Para observar mejor las características que presentan los espectros medidos a TA se han ampliado ciertas partes del mismo (Figura 5.3, espectros (c) y (d)). La ampliación a bajo campo, permite observar sobre todo las líneas pertenecientes al defecto POR¹⁰. Además, comparando con los espectros medidos a baja temperatura, se deduce la existencia de otra *línea ancha* que solapa con el POR, centrada a $g = 2,02$ y que satura a baja temperatura. En el siguiente apartado se analiza esta forma de *línea ancha* con más detalle.

El hecho de que la anchura de línea aumente con la temperatura se entiende teniendo en cuenta que los tiempos de relajación de espín T_1 y T_2 disminuyen, como ya se vio en el

¹⁰En esta parte del espectro las líneas pertenecientes al defecto NBOHC tienen muy poca contribución debido a que su concentración es ~ 3 veces menor que el POR. También porque su estructura en este intervalo de campo es tan ancha que incluso a 90 K apenas se aprecia (apartado 3.1.7).

apartado 3.1.6. Sin embargo, aparte de este ensanchamiento, el valor de g_3 del defecto POR disminuye, como se aprecia en la Figura 5.3. Se ha sugerido que este comportamiento es debido a que los valores principales de la matriz g son el resultado del promedio temporal como consecuencia del movimiento de vibración del radical POR, que aumenta con la temperatura [2]. Parte del ensanchamiento de las líneas es posible que se deba también a este movimiento de vibración.

Por otro lado, en el espectro (d) de la Figura 5.3 se observa un doblete señalado por un diagrama de barras en la parte inferior. Este doblete está asociado al defecto H(I), cuyas líneas aparecen separadas 74 G (Tabla 2.2). Este tipo de defecto sólo se observa en los espectros medidos a TA en la muestra KU1 irradiada con neutrones a las dos fluencias. Conviene señalar que no se observaba en este tipo de muestra en las irradiaciones γ (figura 4.3b).

Con el fin de observar las diferencias entre los espectros producidos por irradiación γ y por neutrones, en la Figura 5.4 se han representado los espectros de la sílice KU1 irradiada con neutrones a alta fluencia y con irradiación γ para la muestra KU1. Comparando la parte del espectro a g_2 de los defectos NBOHC y POR se observan diferencias en la intensidad relativa de las líneas de ambos defectos, siendo más intensas las del POR. Además, se aprecia que la anchura de línea perteneciente al defecto NBOHC no varía según el tipo de irradiación; en cambio, la anchura del POR es mayor en las irradiaciones con neutrones como se observa en el recuadro situado en la parte inferior de la figura. Aunque no aparece representada, a baja fluencia de neutrones la anchura de línea es un valor intermedio entre los dos casos anteriores. Este efecto se ha observado para los tres tipos de sílice irradiados con neutrones.

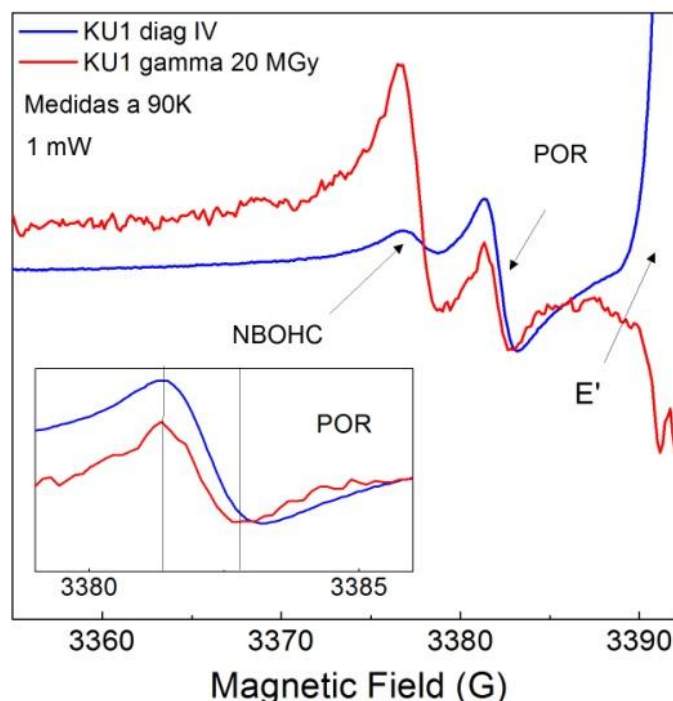


Figura 5.4. Espectros RPE obtenidos a 90K y una potencia de 1 mW de la muestra KU1 irradiada con neutrones a alta fluencia $10^{22}n/m^2$ (línea azul) e irradiada γ a 14 MGy (línea roja). Las intensidades no están a la misma escala.

5.2. Blanqueo térmico

Los tratamientos térmicos no producen líneas adicionales en los espectros. Sin embargo, se producen cambios en la intensidad y en el perfil de línea de cada uno de los defectos. La intensidad disminuye, en general, al aumentar la temperatura de tratamiento. Además, las formas de línea para los defectos E'_γ y POR varían al aumentar la temperatura de blanqueo; mientras que las de los defectos NBOHC y la línea ancha no cambian.

5.2.1. Cambios en los perfiles de línea

En primer lugar, se analizan en detalle los cambios en las formas de línea de los defectos observados:

5.2.1.1. a) Defecto E'_γ

Al igual que ocurría en los tratamientos térmicos en las muestras irradiadas con γ , las líneas de este defecto evolucionan hacia la forma de línea L1 con el tratamiento térmico. Dependiendo del tipo de sílice y de la fluencia de neutrones, la temperatura de blanqueo a la cual se alcanza dicha forma es diferente. En la Figura 5.5 se han representado los espectros de KU1 a una temperatura anterior a la que se produce el blanqueo para a ambas fluencias.

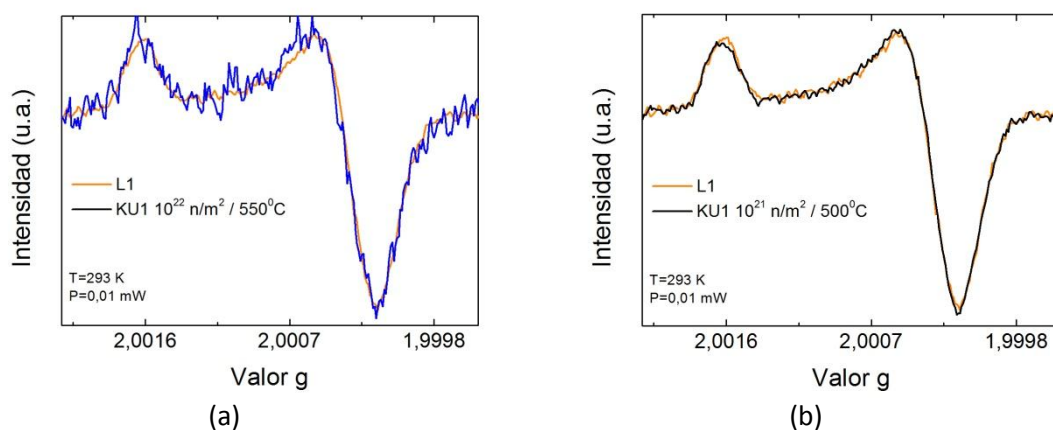


Figura 5.5. Formas de línea del defecto E'_γ en los tratamientos térmicos isócronos, a una temperatura anterior a la de blanqueo del defecto en el tipo de sílice KU1 a) irradiada a 10^{22} n/m^2 y b) a 10^{21} n/m^2 . Se ha incluido un perfil de línea L1 para comparar.

5.2.1.2. b) Defectos POR y NBOHC

Al aumentar la temperatura, se aprecia un estrechamiento en las líneas RPE correspondientes a g_2 y g_3 de los espectros medidos a 90 K. También se observa un pequeño cambio de posición en la línea a g_3 , cuyo valor aumenta con el tratamiento. Al igual que el defecto E'_γ , a

una temperatura cercana pero anterior a la de blanqueo, el defecto POR alcanza la forma de línea observada en las irradiaciones γ .

Con el fin de analizar estos efectos, se han descompuesto los espectros medidos a 90 K mediante simulación. Para ello, se ha supuesto que la línea del POR obtenida a las dos fluencias es una superposición de dos tipos de línea correspondientes a dos variantes del defecto, que denominamos POR(I) y POR(II), cuyas anchuras y posiciones en los valores principales de la matriz g son distintas. Cabe señalar, que el POR (I) es la variante que ya se empleó en las irradiaciones γ , cuya forma no variaba con la temperatura de blanqueo.

El espectro en vidrio de cada una de las variantes POR se ha reproducido mediante el método descrito en el apartado 3.1.3. Al igual que se hizo para el defecto NBOHC, inicialmente se suman cada uno de los espectros simples obtenidos según la orientación del campo magnético con respecto al sistema de ejes principales del defecto g_1, g_2, g_3 . Con esto se consigue reproducir el espectro de un cristal pulverizado, donde la forma de línea empleada para cada espectro simple ha sido una curva Lorentziana con una anchura $\Delta H(G)$ determinada. El espectro en vidrio resultante consiste en una superposición de varios espectros en polvo de intensidad variable. Cada espectro en polvo se obtiene con un conjunto de valores principales g_1, g_2, g_3 calculados a partir de las expresiones de Kanzig y Cohen (expresiones 3.24). Los valores y la intensidad de cada conjunto se obtiene considerando una distribución gaussiana del campo cristalino, es decir, considerando que el parámetro Δ (separación del nivel de energía antienlazante $2p\pi g^*$, apartado 3.1.7b) toma valores distribuidos según una gaussiana centrada en Δ_0 y de anchura δ .

Con el fin de reproducir los espectros, resulta útil escoger primero el valor g_3 e ir variando el parámetro de anchura δ de la gaussiana para ajustar la parte del espectro a campo bajo, que es la que más depende de Δ y δ . A partir de las expresiones 3.24 (Kanzig y Cohen), se obtienen los parámetros Δ, λ y l , y también las distribuciones de los valores en g_1 y g_2 . Estas últimas sirven para comprobar que los valores escogidos son correctos. El valor de la energía E se fija en 5.08 eV, que es el valor obtenido para un el ión O^{2-} en NaCl [3].

Mediante el método descrito anteriormente, se han simulado los espectros de las variantes POR(I) y POR(II). La Figura 5.6. muestra la descomposición de espectros para las tres temperaturas de blanqueo del tipo de sílice KS4V irradiado con neutrones a alta fluencia. La descomposición se ha llevado a cabo en los tres tipos de sílice, reproduciendo adecuadamente todos los espectros simplemente cambiando las intensidades relativas de ambas variantes de POR. Los parámetros empleados en la simulación se dan en la Tabla 5.1. Puesto que el defecto NBOHC también aparece en los espectros (Figura 5.6), se ha obtenido su contribución a los mismos. Para ello, se ha simulado por el método descrito en el apartado 4.1.1 y se han empleado los parámetros de las Tablas 4.1 y 4.2; exceptuando la anchura pico-pico de la lorentziana que varía de 1,3 a 1,5 G dependiendo del tipo de sílice y de la fluencia a la que fue irradiada.

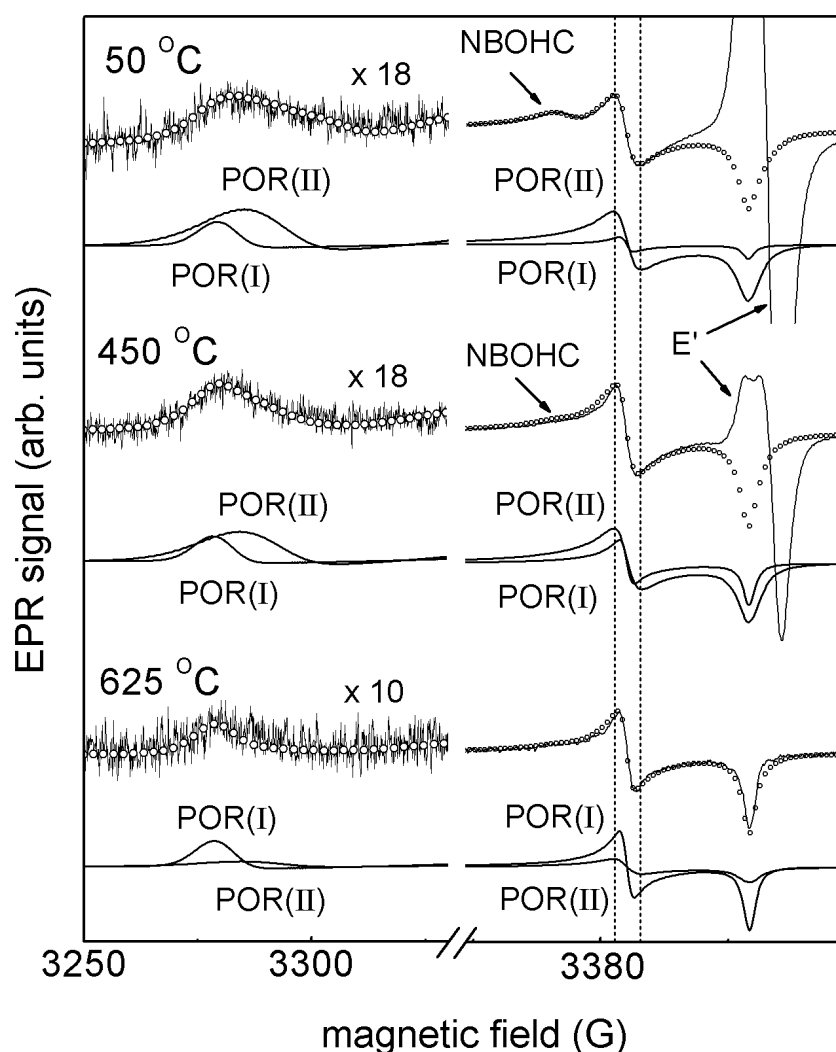


Figura 5.6. Simulación de varios espectros registrados a 90 K para la muestra KS4V ($10^{22}n/m^2$) a diferentes temperaturas de blanqueo (50°C , 450°C y 625°C). Los espectros simulados con líneas continuas, situados debajo del experimental, representan las contribuciones de las dos variantes, POR(I) y POR(II). La línea de puntos representa la suma de estas dos contribuciones junto con la del NBOHC simulado. Los parámetros de simulación del POR(I) y POR(II) se dan en la Tabla 5.1. Las líneas discontinuas verticales se han dibujado con el fin de observar mejor el estrechamiento de la línea a g_2 con la temperatura de blanqueo.

Tabla 5.1. Parámetros empleados en la simulación de los defectos POR(I) y POR(II). $\Delta H'$ y ΔH_{p-p} representan la anchura a media altura y la anchura pico-pico, respectivamente, del perfil natural de línea para cada transición del espectro del polvo.

	$\lambda(\text{eV})$	$\Delta_0(\text{eV})$	δ	$E(\text{eV})$	l	$\Delta H_{pp}(\text{G})$	$\Delta H'(\text{G})$
POR (I)	0,0150	0,46	0,035	5,08	1,045	0,6	1,04
POR (II)	0,0147	0,47	0,080	5,08	1,045	1,1	1,91

Los valores de λ y Δ_0 apenas varían de una variante a otra del defecto, según los resultados de la (Tabla 5.1). Sin embargo, esta pequeña variación produce una disminución en los valores de la distribución de g_3 del POR(II) con respecto del POR(I). También g_1 del POR(II) cambia ligeramente, pero en este caso aumenta con respecto al defecto POR(I). Esto indica una pequeña variación de entorno de una variante a otra. No obstante, la diferencia más notable entre ambas variantes es el valor en la anchura de las distribuciones dada por el parámetro δ , que produce un gran ensanchamiento de la línea a bajo campo asociada a g_3 para el defecto POR(II). En la Figura 5.7 se han representado las distribuciones empleadas en las simulaciones de cada variante POR.

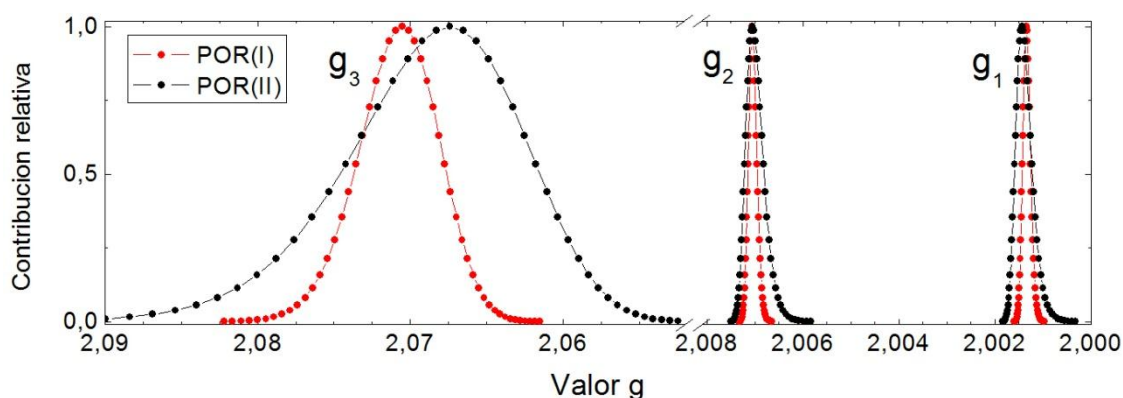


Figura 5.7. Distribuciones de los valores principales de la matriz g (en sentido decreciente) para simular las dos variantes de defecto, POR(I) (puntos rojos) y POR(II) (puntos negros). Se han unido todos los puntos como guía para el ojo.

5.2.1.3. c) Línea ancha

Comparando los espectros obtenidos a baja temperatura con los obtenidos a temperatura ambiente (Figura 5.3), se dedujo la existencia de una línea ancha en los tres tipos de sílice. Esta línea se observa mejor en los espectros medidos a TA y para temperaturas de blanqueo altas, donde las contribuciones del resto de defectos o no aparece, o son menores. La Figura 5.8 muestra esa señal ancha en el tipo de sílice KS4V irradiada a alta fluencia de neutrones y a una temperatura de blanqueo de 675⁰C, junto a una línea gaussiana simulada a partir del valor $g = 2,02$ y una anchura pico-pico de 50 G, la cual reproduce la señal ancha del espectro. La estructura restante es debida al defecto POR(I), cuya línea es ancha debido a que se está midiendo a temperatura ambiente. Con respecto a la concentración asociada a esta línea, a baja fluencia de neutrones la cantidad de espines que contribuyen a esta línea es ~ 10 veces menor que a alta fluencia.

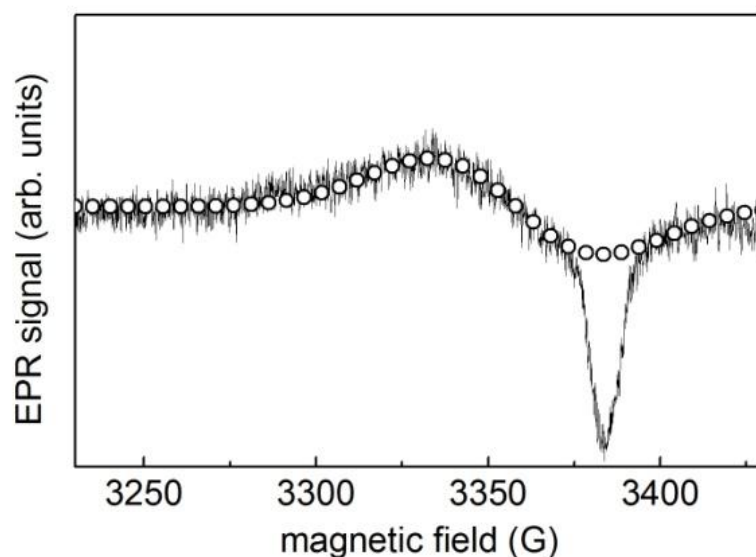


Figura 5.8. Espectro RPE medido a TA y 10 mW para el tipo de muestra KS4V irradiada con neutrones a alta fluencia y después de someterla a una temperatura de blanqueo de 675⁰C. La línea de puntos reproduce la línea ancha observada en todos los tipos de sílice.

5.2.2. Evolución de los defectos con la temperatura de blanqueo

La Figura 5.9 muestra la evolución en la concentración de todos los defectos observados con la temperatura de blanqueo, para los tres tipos de sílice irradiados a las dos fluencias. La concentración se ha estimado a partir de comparar la doble integral de la contribución de cada defecto al espectro, con la del patrón *Strong Pitch* (expresión 3.4). El error de concentración absoluta ha sido estimado entre el 10%-15%, mientras que el error de concentración relativo entre cada defecto, y a cada temperatura es de ~ 5%, puesto que se ha empleado el mismo procedimiento con los mismos parámetros en la medida de cada espectro¹¹.

¹¹ Nótese que la concentración de POR(I) y POR(II) se ha calculado a partir de las contribuciones de cada variante de defecto obtenidas mediante la descomposición explicada en el apartado anterior.

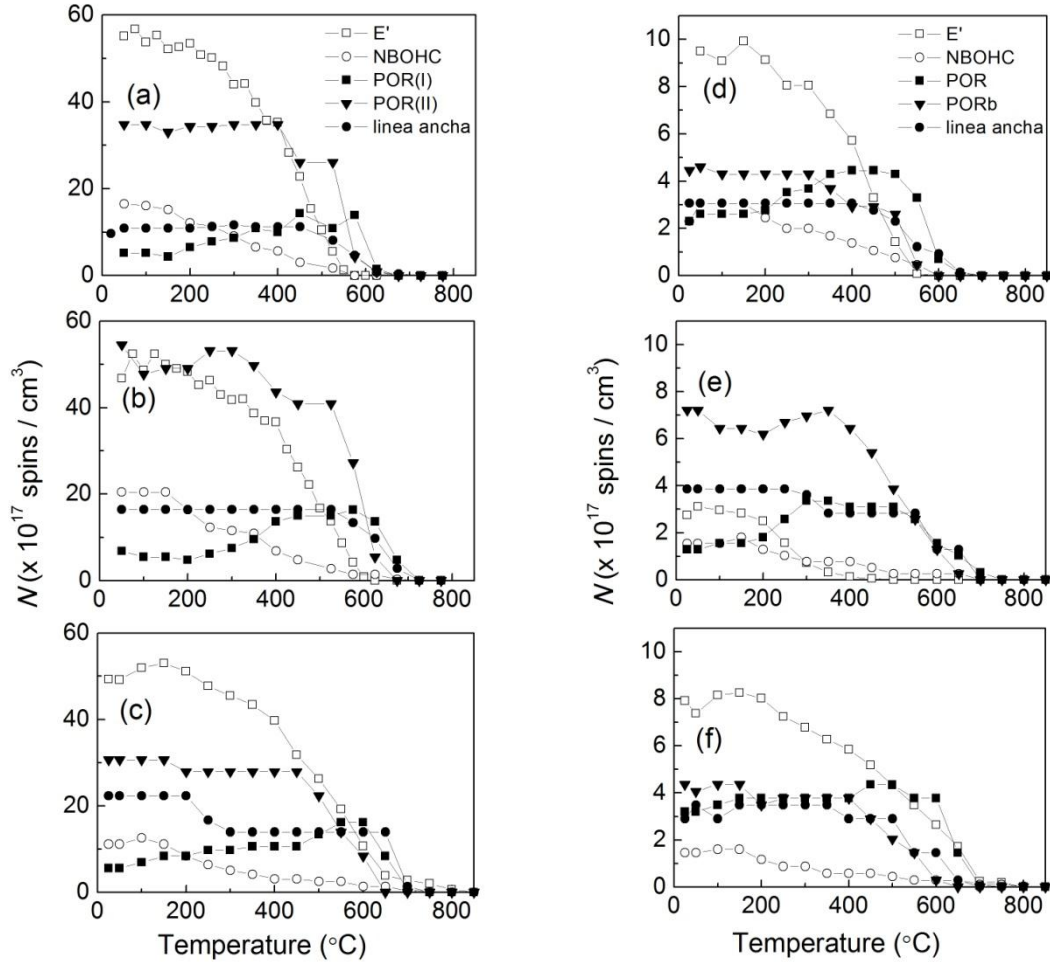


Figura 5.9. Blanqueo térmico de los distintos defectos para las muestras KU1, KS4V y I301, espectros a, b y c, respectivamente, irradiadas con neutrones a una fluencia de 10^{22} n/m^2 y para las mismas muestras, espectros d, e y f, respectivamente a una fluencia de 10^{21} n/m^2 .

En las muestras que fueron irradiadas a alta fluencia de neutrones (Figura 5.9a, b y c), los defectos POR(I) y POR(II) muestran un comportamiento distinto en su evolución con la temperatura de blanqueo en los tres tipos de sílices. Para bajas temperaturas de blanqueo la concentración de POR(I) es aproximadamente 6 veces menor que la concentración de POR(II). A partir de 100°C - 200°C de temperatura, la concentración de POR(I) aumenta hasta que se alcanza la temperatura de 550°C , donde empieza a disminuir hasta que desaparece a 700°C . Por otro lado, la concentración de POR(II) es más o menos constante hasta alcanzar una temperatura de entre 400°C y 500°C , donde empieza a disminuir hasta desaparecer a 650°C . En las muestras irradiadas a baja fluencia de neutrones el comportamiento de las dos variantes es similar a lo largo del blanqueo, salvo que las concentraciones de POR(I) y POR(II) son comparables al principio. Cabe destacar que la concentración de POR(I) en este caso aumenta hasta 400°C para las muestras KU1 y KS4V y hasta 450°C en el caso de I301.

El comportamiento del POR(I) con la temperatura de blanqueo es similar al que se observa en todos los tipos de sílice en las irradiaciones γ (exceptuando I301) (Figura 4.19). También es similar al que muestra el POR en otros trabajos en la literatura (apartado 2.4.2). En estos

trabajos, el incremento en la concentración de este defecto a partir de 200°C de blanqueo se asocia a la reacción de los centros NBOHC con el oxígeno atómico intersticial (2.26). A mayor temperatura (por encima de los 400°C) la difusión de las moléculas de O_2 llega a ser importante y la reacción con los defectos E'_γ se produce para formar POR(I) (2.27), lo que hace aumentar su concentración ligeramente a partir de esa temperatura. Estos mecanismos explican parcialmente la continua disminución de E'_γ y NBOHC que se observa en la Figura 5.9.

De entre todas las sílices estudiadas, destaca la baja concentración de defectos E'_γ que presenta la sílice KS4V irradiada con neutrones a baja fluencia. Al igual que ocurría en las irradiaciones γ , KS4V se presenta como la sílice más resistente con respecto a la formación de este defecto. No obstante, parece ser la menos resistente a la formación de POR(II), siendo su concentración a las dos fluencias casi el doble que la que presentan las otras sílices.

5.3. Discusión

Con respecto a los defectos E'_γ , el ensanchamiento producido en las líneas cuando éstos se generan irradiando con neutrones, puede ser debido a diversas causas. Entre ellas se encuentra la *interacción hiperfina*, el *ensanchamiento dipolar* o las variaciones que se producen en el campo cristalino debidas al *desorden vítreo*.

Al igual que para los defectos NBOHC y POR, el entorno del E'_γ varía de un sitio a otro de la red en un vidrio, lo que se traduce en una distribución de los valores de la matriz g del defecto. Según Griscom, estas variaciones se producen solamente en los valores principales g_1 y g_2 , asociados a la zona de alto campo en los espectros [4, 5]. En cambio, el valor principal g_3 , asociado a la zona de bajo campo del espectro, parece ser invariante de un sitio a otro. Además, g_3 toma un valor mayor que el resto, lo que confiere al defecto una simetría cercana a la axial. Asumiendo todo esto, se puede estimar el ancho de línea propio del defecto tomando la anchura en g_3 ¹². A partir de los espectros de la Figura 5.1, se han extraído las anchuras a media altura de la parte correspondiente a g_3 de los espectros a las dos fluencias. En la Tabla 5.2 se dan los valores obtenidos para los tres tipos de sílice.

Tabla 5.2. Valor de la anchura de línea a media altura de cada transición obtenida a partir de medir la parte del espectro a bajo campo (g_3). Se ha estimado un error del 10% en la estimación.

	$10^{21}n/m^2$	$10^{22}n/m^2$
	$\Delta H'$ (G)	$\Delta H'$ (G)
I301	0,62	0,90
KU1	0,58	0,78
KS4V	0,58	0,84

¹² Esta estimación se lleva a cabo asumiendo que la anchura de línea de cada transición, correspondiente a cada defecto del vidrio, no cambia según la orientación que presenta con respecto al campo magnético.

Para que se produzca un ensanchamiento debido a la *interacción hiperfina* sería necesaria la presencia de un núcleo con espín nuclear distinto de cero ($I \neq 0$). Entre las posibles especies más abundantes en los tres tipos de sílices con $I \neq 0$ se encuentran el ^{29}Si ($I = 1/2$, abundancia 4,67 %), ^{17}O ($I = 5/2$, abundancia 0,038 %) y H. Las dos primeras quedan descartadas como posibles causas del ensanchamiento, puesto que no se encuentran en cantidad suficiente para que influyan en el ancho de línea. Además, no se observan las estructuras hiperfina típicas que presentan los espectros RPE cuando se enriquecen con estas especies, que son un doblete de 420 G de separación en el caso de un electrón desapareado en un orbital del ^{29}Si [6], o un sexteto con una separación entre líneas de 110 G, en el caso de un electrón desapareado en un orbital p del ^{17}O [7].

Con respecto al hidrógeno, no es posible hacer un cálculo preciso de la cantidad presente, puesto que no ha sido posible estimar la concentración de grupos SiH en cada muestra (apartado 3.2b). A pesar de esto, las estructuras típicas en los espectros RPE debidas a esta especie no se observan en los tres tipos de sílice, como por ejemplo el doblete con una separación de 74 G en I301 y KS4V (Figura 5.3). Por tanto, la interacción hiperfina como causa de este ensanchamiento en las líneas del defecto E'_γ queda descartada.

Conociendo la concentración de defectos paramagnéticos, es posible hacer una estimación del posible ensanchamiento debido a la *interacción dipolar*. En el apéndice 2 se ha obtenido una expresión para calcular este ensanchamiento bajo la suposición de que todos los espines se distribuyen de manera homogénea. En la Tabla 5.3 se dan los valores de la concentración y de las anchuras esperadas para los tres tipos de sílice irradiadas con neutrones en este apartado. A baja fluencia de neutrones se obtienen anchos de línea menores que los extraídos de los espectros RPE correspondientes al defecto E'_γ (Tabla 5.2). Sin embargo, a alta fluencia se observa que las anchuras calculadas son similares a las extraídas de los espectros RPE dentro del error. Por tanto, podría ser que el ensanchamiento en las líneas del espectro RPE correspondiente al defecto E'_γ a alta fluencia sea debido a la interacción dipolar. No obstante, no se descarta que este ensanchamiento pueda ser debido a variaciones en el campo cristalino por efecto del daño acumulado de los neutrones.

Tabla 5.3. Cálculo del ensanchamiento producido por la interacción dipolar.

	$10^{21}n/m^2$		$10^{22}n/m^2$	
	Conc. espines $\times 10^{17}cm^{-3}$	$\Delta H'$ (G)	Conc. espines $\times 10^{17}cm^{-3}$	$\Delta H'$ (G)
I301	19,5	0,15	117	0,87
KU1	21	0,16	123	0,91
KS4V	17	0,13	148	1,10

Con respecto a los defectos NBOHC y las dos variantes POR(I) y POR(II) deducidas de los tratamientos térmicos, se puede decir que la interacción dipolar no influye en el ensanchamiento de línea. Según el tipo de muestra, la anchura de línea $\Delta H'$ empleada en la simulación del defecto NBOHC es de 2,3 – 2,6 G, valor superior a los obtenidos en la Tabla 5.3. Lo mismo ocurre para el defecto POR(II) cuya anchura de línea empleada en la simulación es de 1,91 G, aún mayor que la del NBOHC. Para la variante de defecto POR(I) el valor empleado en las simulaciones es de 1,04 G (Tabla 5.1). En este caso, el valor es parecido a los de la Tabla

5.3 y los efectos de la interacción dipolar podrían influir. No obstante, las distribuciones debidas a las variaciones del campo cristalino por efecto del desorden vítreo presentan una anchura de línea parecida ($\sim 0,9$ G con respecto a las distribuciones g_1 y g_2) o superior (~ 100 G con respecto a g_3), y por tanto, la interacción dipolar queda enmascarada. Como se puede observar en la Figura 5.7, dicho efecto es mucho mayor en el caso del POR(II).

Los resultados de los tratamientos térmicos indican que el comportamiento del POR(I) con la temperatura es similar al obtenido en otros trabajos de la literatura [8-10] y al que presenta el POR obtenido en todos los tipos de sílice irradiadas con γ , exceptuando I301 (apartado 4.2). Además, los parámetros de simulación que se emplean para extraer la contribución del POR(I) en los espectros RPE de neutrones también se emplean para las irradiaciones γ de este trabajo (apartado 4.1.1). Por tanto, el defecto POR(I) se puede asociar directamente con daño de tipo electrónico.

El defecto POR(II) tiene valores g y anchuras de línea diferentes del POR(I). Además, su comportamiento en los tratamientos térmicos es diferente, puesto que su concentración es alta desde el principio y no aumenta con la difusión de oxígeno atómico y molecular, como ocurre en el caso del POR(I). Como este defecto sólo aparece en las muestras irradiadas con neutrones, su estructura debe ser consecuencia de los desplazamientos producidos por los neutrones. En particular, el defecto POR(II) puede ser producido por átomos de oxígeno desplazados que van a colocarse en sitios intersticiales de la red, creando radicales peróxido de manera “forzosa”. Esto podría explicar el aumento en el parámetro δ respecto al que presenta el POR(I) (Tabla 5.1), lo que se traduce en el ensanchamiento de las distribuciones de los valores principales de la matriz g (Figura 5.7), y por tanto, en una variación mayor en el campo cristalino debida a entornos muy diferentes.

Al igual que ocurre con el defecto POR, es posible que existan dos variantes del defecto E'_γ . Aunque la forma de línea L2 se parece bastante a la obtenida en las irradiaciones a baja fluencia (Figura 5.2 a), las posiciones de g_1 y g_2 son distintas en los dos casos. Es probable que exista una contribución de otro tipo de defecto con un entorno distinto a L1 y L2, provocado directamente por los neutrones rápidos. Incluso parece ser que este nuevo defecto muestra una simetría más ortorrómbica, porque las diferencias entre los valores principales g_1 y g_2 son mayores a las dos fluencias, comparando con los tipos de línea L1 y L2 (Figura 5.2 **Error! No se encuentra el origen de la referencia.**). Esto explicaría en parte el ensanchamiento producido en las líneas de los espectros RPE correspondientes al defecto E'_γ .

Cabe destacar el comportamiento invariante de la línea RPE asociada al defecto NBOHC, no sólo con respecto a la temperatura de blanqueo, sino con respecto a la fluencia de neutrones y al tipo de irradiación. Este comportamiento sugiere que el defecto NBOHC sólo se crea por el daño de tipo electrónico y no por efecto de las colisiones.

Hasta ahora se ha hecho una distinción entre el daño electrónico y por colisión. En realidad, las colisiones de los neutrones producen cascadas “knock-on”, donde los iones desplazados de su posición pierden energía por colisiones nucleares y electrónicas (Apartado 2.2). Por tanto, hay que tener en cuenta que el daño por colisión es la suma de los choques elásticos, más la excitación electrónica.

En la sílice de tipo KS4V, es evidente que los defectos paramagnéticos producidos por los neutrones son el resultado del daño por colisión. La dosis γ acumulada de 2 MGy en las irradiaciones a baja fluencia, proveniente de la fuente de neutrones (apartado 3.4) no es suficiente para generar la concentración de defectos observada en la muestra KS4V, como ya se vio en el apartado 4.1.3, donde la concentración de defectos paramagnéticos obtenida para una dosis γ de 14 MGy era $\lesssim 5 \times 10^{15}$ *espines/cm*³. No obstante, el hecho de que se creen defectos POR(I) y NBOHC en este tipo de sílice, indican que existe daño de tipo electrónico o de excitación electrónica. Sin embargo, no se puede saber si este tipo de daño está asociado a los iones desplazándose por efecto de las colisiones (cascadas atómicas) o está asociado a la radiación γ proveniente de la fuente de neutrones, capaz de activar precursores de defecto creados previamente por efecto de los neutrones.

Siguiendo con el tipo de sílice KS4V, la concentración de defectos POR(II) creada es mayor que en las otras dos sílices a ambas fluencias (Figura 5.9). Este resultado podría estar asociado a un exceso de oxígeno, lo que provoca más probabilidad de desplazamientos de átomos de oxígeno y la consecuente formación de POR(II) en mayor proporción. El hecho de que exista una concentración baja de E'_γ a $10^{21}n/m^2$ en este tipo de muestra, también prueba que existe exceso de oxígeno. Que haya menos átomos de silicio y más de oxígeno, indica que podrían existir menos vacantes de oxígeno y por tanto, menos precursores ODC(I) para el defecto E'_γ .

Por último, debe mencionarse que la señal ancha observada a las dos fluencias de neutrones (Figura 5.8) muestra un comportamiento similar en los tres tipos de sílice durante los tratamientos térmicos, cuya temperatura de blanqueo en todos los tipos de sílice y a ambas fluencias resulta ser de 700-725^oC (Figura 5.9), temperatura a la cual desaparecen los defectos de oxígeno (POR y NBOHC). Además, su valor en g es cercano al valor medio de estos defectos, que es 2,025 y 2,030, para el POR y el NBOHC, respectivamente (Tabla 2.2). Todo esto sugiere que la línea ancha está asociada a un defecto de tipo oxígeno. Con respecto a los resultados de simulación, el perfil de línea gaussiano empleado, indica que este tipo de defecto presenta distribuciones en g muy anchas, lo que se traduce en variaciones de su entorno importantes. Este defecto podría estar situado muy cerca del rastro que deja el ión desplazado por efecto de los neutrones, lo que crea un entorno muy distorsionado.

5.4. Conclusiones

Las irradiaciones con neutrones producen espectros RPE con intensidades diferentes y con anchos y posiciones de línea diferentes con respecto a las irradiaciones γ . Esto es debido al efecto de las colisiones de los neutrones con los iones constituyentes de la red, que los desplazan creando nuevos defectos con entornos diferentes.

La similitud entre los valores de la anchura de línea en g_3 de los espectros RPE correspondientes al defecto E'_γ a alta fluencia de neutrones, y los valores de anchura calculados suponiendo que existe interacción dipolar (obtenidos a partir de considerar una distribución homogénea de espines en el material), apuntan a que el ensanchamiento en las líneas del espectro a alta fluencia pueda ser debido a la interacción dipolar. No obstante,

también puede ser debido a las variaciones de campo cristalino por el daño acumulado de los neutrones o por la existencia de otro defecto E' asociado al efecto de la colisión de los neutrones. Las diferencias entre los valores g_1 y g_2 de los espectros RPE obtenidos tras las irradiaciones γ y los obtenidos de los espectros tras la irradiación con neutrones a las dos fluencias, apuntan a la creación de otro defecto E' distinto por efecto de la colisión directa.

Con respecto a los defectos de oxígeno NBOHC, POR(I) y POR(II), la interacción dipolar no influye en las anchuras de línea observadas en los espectros RPE. Las distribuciones que presentan estos centros, así como, los anchos de línea de cada transición (de cada defecto), enmascaran en el efecto del ensanchamiento debido a la interacción dipolar.

Los tratamientos térmicos han revelado la existencia de dos variantes de radical peróxido en todos los tipos de sílice, el defecto POR(I) y el defecto POR(II), no publicado antes en la literatura. Con respecto al POR(I), los parámetros de simulación son los mismos que los empleados en las irradiaciones γ , y el comportamiento durante el tratamiento es parecido al que muestran las sílices irradiadas γ (exceptuando I301). Esto indica que el POR(I) observado en neutrones es debido al daño de tipo electrónico. Con respecto al POR(II), el comportamiento distinto a lo largo de los tratamientos térmicos, junto con las diferencias en las distribuciones de los valores principales de la matriz g , y el aumento del ancho de línea de cada transición obtenido de las simulaciones, con respecto al POR(I), indican que este defecto posee un entorno diferente. Esto apunta a que el POR(II) se crea directamente por efecto de la colisión de los neutrones rápidos con átomos constituyentes de la red. Es posible que este defecto sea producido por átomos de oxígeno desplazados que van a colocarse en sitios intersticiales de la red. Esta creación "forzosa" del POR(II) podría explicar el aumento en las variaciones debidas al campo cristalino con respecto al POR(I).

El hecho de que las posiciones y la anchura de línea de los espectros RPE correspondientes al defecto NBOHC no varíen de una fluencia a otra de neutrones y que sean similares a las obtenidas en la irradiación γ , indican que el NBOHC se crea mediante daño electrónico.

La creación de defectos en KS4V se debe al efecto de la colisión de los neutrones, principalmente. No obstante, que existan los defectos POR(I) y NBOHC, indica que parte del daño es debida a la excitación electrónica. Esta excitación electrónica podría estar asociada a los iones desplazándose por efecto de las colisiones (cascadas atómicas) o estar asociada a la radiación γ proveniente de la fuente de neutrones, capaz de activar precursores de defecto creados previamente por efecto de los neutrones.

Por último, los resultados obtenidos en este apartado han mostrado que el daño producido por neutrones es independiente del tipo de muestra escogido, puesto que se generan concentraciones similares de defectos en los tres tipos de sílice estudiados cuando los materiales se someten a ambas fluencias de neutrones, lo que es un inconveniente para las ventanas de diagnóstico de plasma que van a estar sometidas a este tipo de irradiación durante largos periodos de tiempo.

Bibliografía

1. M. Tabata, M. Hasegawa and e. al., Journal of Nuclear Materials **239**, 228-235 (1996).
2. M. Stapelbroek, D. L. Griscom, E. J. Friebele and G. H. J. Sigel, journal of Non-Crystalline Solids **32**, 313-326 (1979).
3. J. Rolfe, Journal of Chemical Physics **70** (5), 2463-2465 (1979).
4. D. L. Griscom, Journal of Non-Crystalline Solids **31**, 241-266 (1978).
5. D. L. Griscom, Phys. Rev. B **22** (1980).
6. D. L. Griscom, Phys. Rev. B **20** (5), 1823 (1979).
7. E. J. Friebele, D. L. Griscom, M. Stapelbroek and R. A. Weeks, Physical Review Letters **42** (20), 1346-1349 (1979).
8. D. L. Griscom, Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi-Journal of the Ceramic Society of Japan **99** (10), 923-942 (1991).
9. L. Skuja and B. Güttler, Phys. Rev. Lett. **77** (10) (1996).
10. D. L. Griscom and M. Mizuguchi, Journal of Non-Crystalline Solids **239**, 66-77 (1998).

6 Implantación con iones de flúor

La razón por la cual se ha empleado un cuarzo distinto (GE124) implantado con F^{5+} para el estudio del efecto de los iones en $\alpha\text{-SiO}_2$ es que no se disponían de los mismos tipos de sílice empleados en las otras irradiaciones e implantados con iones, en los cuales se pudiesen apreciar los efectos de la irradiación con iones. No obstante, el cuarzo fundido GE124 es de tipo I, como las sílices Q310 e I301.

6.1 Efectos de la irradiación con flúor

Después de la implantación con iones F^{5+} en el tipo de cuarzo fundido GE124, se observan defectos paramagnéticos E' , NBOHC y POR. Todos los espectros presentan mucho ruido puesto que se han medido con mucha amplificación porque sólo una pequeña parte del material queda dañada por efecto de la implantación con iones, lo que produce una cantidad pequeña de espines dificultando el análisis. En el caso de las implantaciones con flúor, sólo se producen defectos puntuales a pocas micras de profundidad. Aún así, se pueden observar ciertas diferencias en los espectros RPE en cuanto a intensidad y forma de línea con el resto de espectros obtenidos de otras irradiaciones.

6.1.1 Defecto E'

En capítulos anteriores se nombraba al defecto E' como defecto E'_γ, puesto que los valores de los parámetros obtenidos de los espectros RPE, eran parecidos a los de la literatura salvo ligeras variaciones en las posiciones de g_1 y g_2 . En este apartado, debido a la gran diferencia que presentan los valores de la matriz g de los espectros observados con respecto a los del defecto E'_γ reportado en la literatura (Tabla 2.2), se ha creído pertinente nombrar a este defecto simplemente como E'.

En la Figura 6.1 se han representado el espectro RPE asociado al defecto E' obtenido mediante implantación con flúor en el cuarzo fundido GE124, junto con el obtenido mediante neutrones a alta fluencia (10^{22} n/m^2) en el cuarzo fundido I301, ambos normalizados a su valor máximo (g_3). En ella se han trazado líneas de puntos indicando los valores g_1 y g_2 para el defecto E' obtenido por implantación, y se pueden observar diferencias tanto en la anchura de línea como en las posiciones de los valores principales g_1 y g_2 con respecto a la irradiación con neutrones a alta fluencia (Tabla 6.1). Parece ser que el defecto E' obtenido en las implantaciones muestra una simetría más ortorrómbica, puesto que las diferencias $\Delta g_{1,2}$ y $\Delta g_{1,3}$ son mayores para este caso.

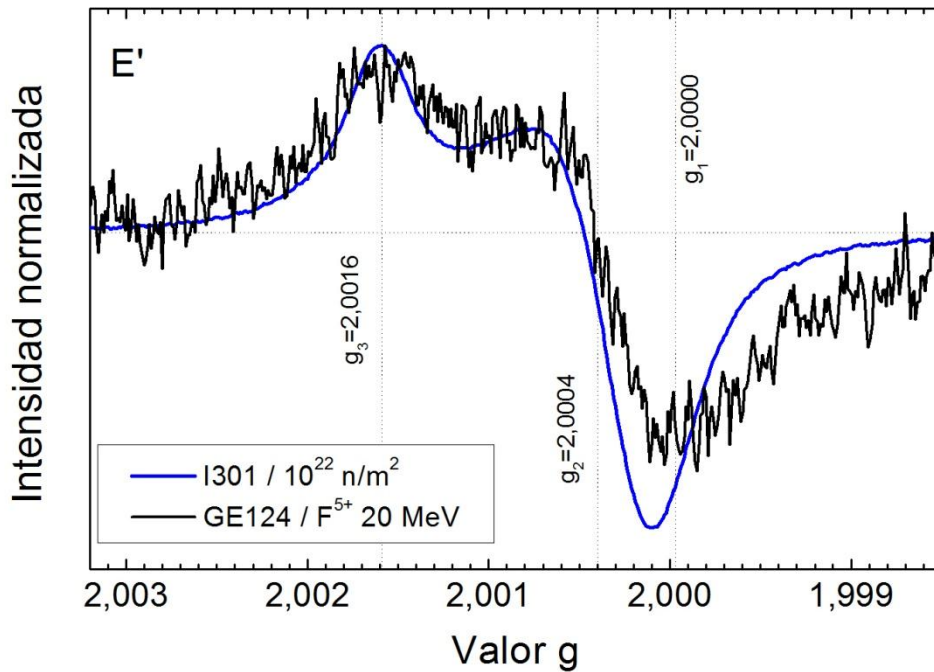


Figura 6.1. Espectros RPE del defecto E' obtenidos en una muestra de cuarzo fundido GE124 implantada con iones F^{5+} a 20 MeV en cuarzo fundido GE124 (línea negra), e irradiación con neutrones a 10^{22} n/m^2 en cuarzo fundido I301 (línea azul). Se han representado con líneas verticales punteadas las posiciones aproximadas de los valores g_1 y g_2 para el defecto E' de las implantaciones.

Al igual que se hizo en el apartado 5.3, se ha obtenido el ancho de línea propio del defecto, midiendo la anchura de la línea a g_3 del espectro obtenido de la implantación con flúor (línea negra de la Figura 6.1). En la Tabla 6.1 se dan el valor de anchura obtenido a g_3 , donde se compara con el obtenido de la irradiación con neutrones a alta fluencia (línea azul de la Figura 6.1).

Tabla 6.1. Valores principales de la matriz g y anchura a media altura extraída de la parte correspondiente a g_3 , para los espectros RPE obtenidos de la implantación con F^{5+} a 20 MeV en GE124, y los obtenidos de la irradiación con neutrones a $10^{22}n/m^2$ en I301.

	g_1	g_2	g_3	$\Delta H'(G)$
GE124 / F^{5+} 20 MeV	2,000	2,004	2,0016	1,40
I301 / $10^{22}n/m^2$	2,00016	2,00044	2,00159	0,78

6.1.2 Defectos NBOHC y POR.

Debido al ruido por la pequeña cantidad de espines generados, los espectros de RPE medidos a temperatura ambiente, con los mismos parámetros que se utilizaron en el caso de neutrones para detectar los defectos de oxígeno (Figura 5.3), no se han incluido aquí. Son de interés, sin embargo, los espectros medidos a 90 K. En la Figura 6.2 se muestra un espectro de sílice implantada, junto con uno obtenido para neutrones a alta fluencia. A pesar del ruido presente en los espectros de las muestras implantadas, en la figura se observa por un lado, que la intensidad de línea del defecto POR es mayor que la del NBOHC como ocurría en el caso de los neutrones (apartado 5.2), lo que confiere a los resultados de implantación, mayor similitud con los de neutrones que con los de irradiación γ , donde las líneas de NBOHC eran más intensas que las del POR (apartado 4.1.1). Por otro lado, se produce un aumento en la anchura de línea asociada al valor principal g_2 del defecto POR con respecto a los espectros de neutrones a alta fluencia. En el recuadro interno de la figura se aprecia mejor dicho ensanchamiento. Las simulaciones del siguiente apartado permiten obtener el valor de la anchura de cada línea de cada transición.

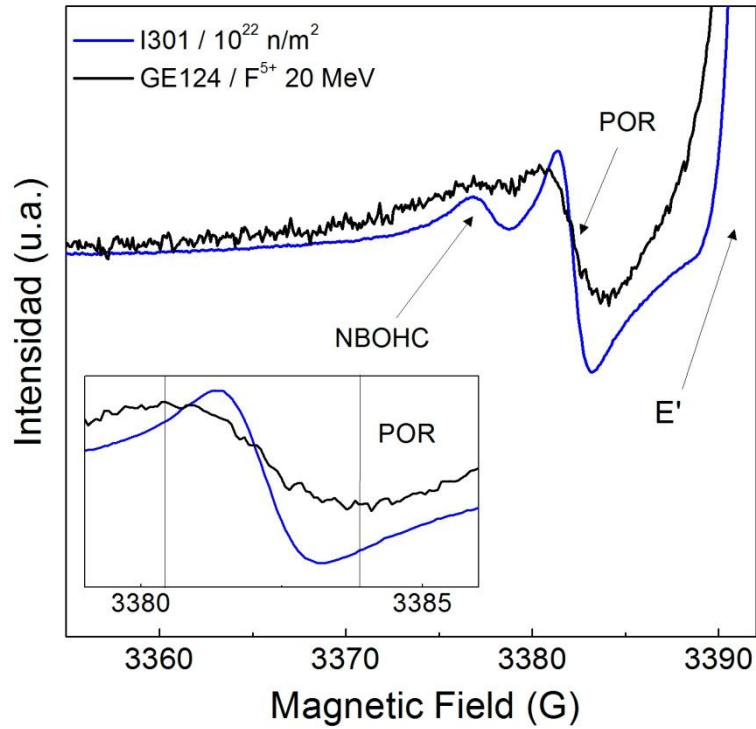


Figura 6.2. Espectros RPE obtenidos a 90 K y una potencia de 1 mW de las muestras GE124 implantadas con F^{5+} a 20 MeV (línea negra) y KU1 irradiada con neutrones a alta fluencia. El recuadro es una ampliación de la línea características del defecto POR. Los parámetros de medida son iguales en los dos casos, exceptuando la ganancia, que en el caso de flúor ha sido 10 veces mayor.

6.2 Tratamientos térmicos

Al igual que ocurre en los tratamientos térmicos para las muestras irradiadas con neutrones, la intensidad de la línea, por un lado, y las formas de línea RPE asociadas a los defectos E' y POR, por otro, varían conforme aumenta la temperatura de blanqueo. A continuación, se analizan los comportamientos con el tratamiento de las formas de línea de los defectos observados:

a) Defecto E'

En la Figura 6.3 se representa la forma de línea del defecto E' tras alcanzar 450°C de temperatura de blanqueo, junto con la forma de línea L1 (apartado 4.3.1). Aunque las líneas no lleguen a ser del todo iguales, se observa cierta similitud; cabe recordar que en las irradiaciones con neutrones la forma de línea que adopta el defecto E' no llega a ser de tipo L1 hasta que no se alcanza una temperatura de blanqueo de 500°C (figura 5.5), y en las irradiaciones γ , hasta 550°C (apartado 4.3.2). La razón de que no se observen defectos E' a

mayor temperatura se debe a la poca cantidad de espines generados durante la implantación. Si fuera posible detectarlos a mayor temperatura de blanqueo, creemos que sería muy probable observar el tipo de línea L1.

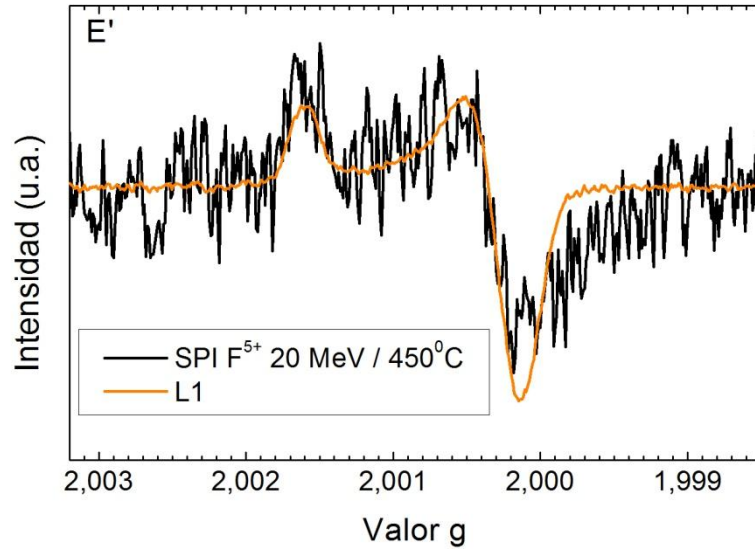


Figura 6.3. Forma de línea del defecto E' cerca de su temperatura de blanqueo en el tipo de sílice GE124 implantada con iones F^{5+} a 20 MeV, junto con la forma de línea L1 (apartado 4.3.1).

b) Defectos NBOHC y POR

A partir de los espectros a 90 K se puede apreciar un estrechamiento de las líneas a medida que aumenta la temperatura de blanqueo, al igual que ocurría en las irradiaciones con neutrones (apartado 5.2). Casi al final del blanqueo, la forma de línea se convierte en la que presenta el tipo de defecto POR (I). Sin embargo, no se aprecia el desplazamiento de la línea a bajo campo g_3 hacia un valor menor, como se apreciaba en neutrones (Figura 5.6).

Con el fin de hallar las concentraciones de los defectos paramagnéticos y de analizar los cambios de línea observados, se ha realizado la descomposición de los espectros a 90 K. Para ello, se han simulado mediante el método descrito en el apartado 3.1.3, el defecto de tipo NBOHC con los parámetros obtenidos en las irradiaciones gamma Tablas (4.1 y 4.2) y los defectos POR(I) y POR(II) con los obtenidos en neutrones (Tabla 5.1). Sin embargo, con respecto a los defectos POR(I) y POR(II), se han empleado una anchura ΔH_{p-p} y un parámetro de anchura de distribución δ para el POR(II) distintos. Estos valores se dan en la Tabla 6.2. Además, ha sido necesario usar la contribución a la línea ancha obtenida en neutrones (apartado 5.2.1).

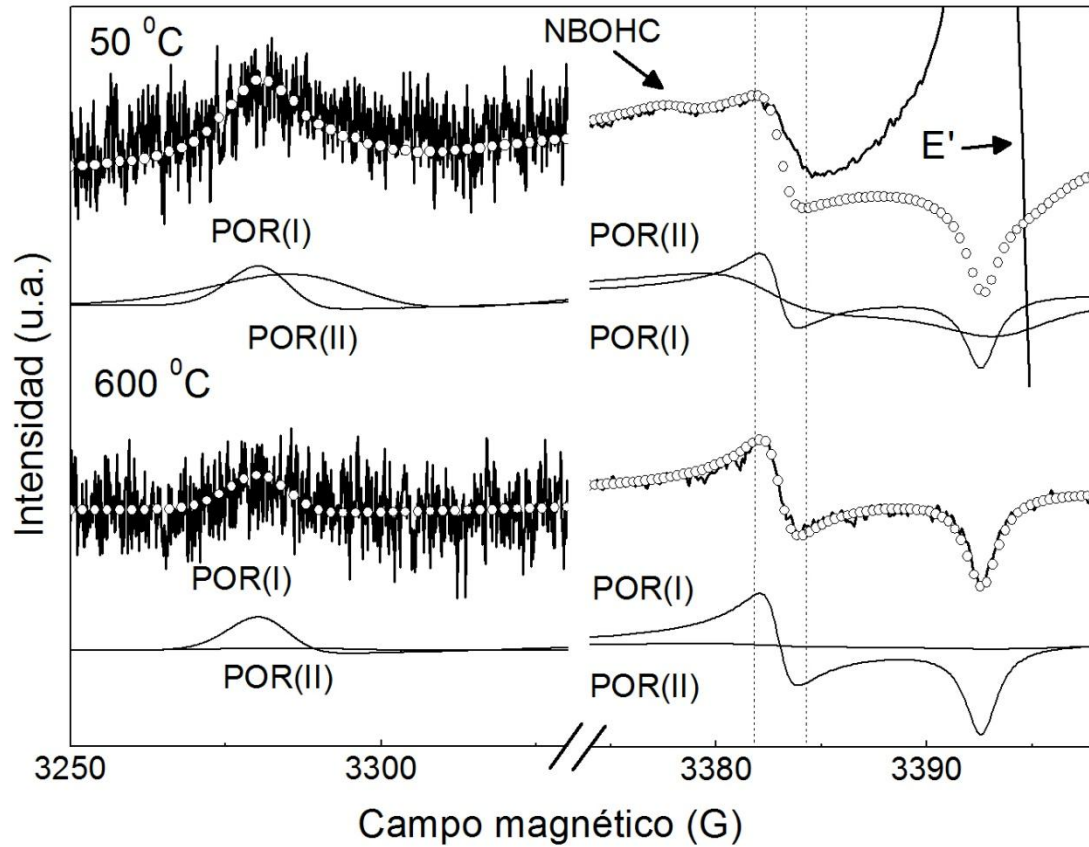


Figura 6.4. Simulación de dos espectros registrados a 90K para la muestra GE124 implantada con F^{5+} a dos temperaturas de blanqueo diferentes. Los espectros simulados con líneas continuas, situados debajo del experimental, representan las contribuciones de las dos variantes, POR(I) y POR(II). La línea de puntos representa la suma de estas dos contribuciones junto con la del NBOHC simulado. Los parámetros de simulación para los defectos POR(I) y POR(II) se dan en la Tabla 6.2. Las líneas discontinuas verticales se han dibujado con el fin de observar mejor el estrechamiento de la línea a g_2 con la temperatura de blanqueo.

Tabla 6.2. Parámetros empleados en la simulación de los defectos POR(I) y POR(II). $\Delta H'$ y ΔH_{pp} representan la anchura a media altura y la anchura pico-pico empleada en la simulación, respectivamente, del perfil natural de línea del defecto.

	$\lambda(\text{eV})$	$\Delta(\text{eV})$	δ	$E(\text{eV})$	l	$\Delta H_{pp}(\text{G})$	$\Delta H'(\text{G})$
POR (I)	0,0150	0,46	0,035	5,08	1,045	0,8	1,39
POR (II)	0,0147	0,47	0,11	5,08	1,045	4	6,93

La diferencia más notable con respecto a las irradiaciones con neutrones se da en la variante POR(II), para la que su distribución y anchura de línea, dadas por los parámetros δ y ΔH_{p-p} , respectivamente (Tabla 6.2), presentan valores mayores; en el caso de los neutrones, $\delta = 0,08$ y $\Delta H_{pp} = 1,1 \text{ G}$. Cabe destacar el aumento en la anchura ΔH_{pp} empleada para simular el POR(I), con respecto al empleado en la irradiación con neutrones donde su valor era de $0,6 \text{ G}$.

6.2.1 Evolución de la cantidad de defectos paramagnéticos con la temperatura de blanqueo

La Tabla 6.3 muestra el número de espines al comienzo del blanqueo térmico. El error en la estimación del número absoluto de espines es del 10%-15%. La concentración de defectos (*espines/cm³*) en las implantaciones no se conoce, puesto que se tiene el dato de la profundidad de implantación, y por tanto se desconoce el volumen de implantación a priori. En el siguiente apartado se calculará dicho volumen a partir de la simulación con SRIM (apartado 2.2.2).

Tabla 6.3. Número de espines al final de la implantación con F⁵⁺ a 20 MeV.

	Número de espines
E'	$10,7 \times 10^{14}$
NBOHC	$4,2 \times 10^{14}$
POR	$8,5 \times 10^{14}$
POR(II)	$14,1 \times 10^{14}$
Línea ancha	$4,2 \times 10^{14}$

La Figura 6.5 muestra la evolución de la cantidad de defectos paramagnéticos con la temperatura, mostrando un comportamiento similar al caso de los neutrones. La cantidad de defectos POR(I) aumenta con la temperatura hasta 450⁰C debido a la difusión del oxígeno atómico y molecular (expresiones 2.27 y 2.29), mientras que el resto de defectos disminuyen hasta que se aniquilan a una temperatura dada. Las temperaturas de aniquilación del defecto POR(I) y POR(II) son similares al caso de neutrones, y además, el defecto POR(II) desaparece antes al igual que ocurría en neutrones (véase apartado 5.2.2 y Figura 5.9). La línea ancha también está presente y también se aniquila a la misma temperatura que el defecto POR(II) como en el caso de neutrones (Figura 5.9). Para el defecto NBOHC la temperatura de blanqueo es 300 ⁰C, bastante menor que en el caso de neutrones. Es probable que no se aprecie su concentración a mayor temperatura debido al ruido que presentan los espectros, puesto que se mide cerca del límite de detección del aparato (10^{14} - 10^{15} espines). Ya se comentó que el defecto E' también dejaba de observarse antes por esta misma razón (apartado 6.1.1).

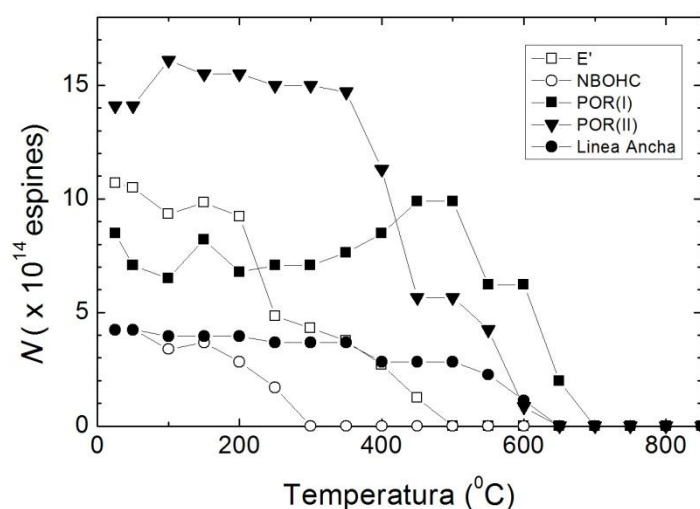


Figura 6.5. Evolución de la cantidad de defectos paramagnéticos con la temperatura de blanqueo en el tipo de sílice GE124 implantada con F^{5+} a 20 MeV. Los puntos se han unido como guía para el ojo.

6.3 Distribuciones SRIM

El valor obtenido mediante SRIM para el *rango proyectado*, o profundidad media a la que quedan implantados los iones de flúor a 20 MeV en $\alpha\text{-SiO}_2$ resulta ser de $11,5 \mu\text{m}$. Con el área implantada de la muestra $S = 0,17 \text{ cm}^2$, por tanto, se puede calcular el volumen del daño y a partir de este volumen se puede estimar la concentración media de defectos paramagnéticos en la muestra que resulta ser $2,14 \times 10^{19} \text{ espines/cm}^3$, casi el doble de espines que en I301 irradiada con neutrones a alta fluencia. No obstante, debido a que las implantaciones producen distribuciones de átomos de Si y O desplazados, de iones de flúor implantados y de energía nuclear y electrónica por unidad de longitud (*Nuclear & Electronic Stopping Power*) (apartado 2.2), es razonable pensar que la concentración de cada tipo de defecto generado podría ser diferente a cada profundidad. Bajo esta suposición, es conveniente analizar la información que proporciona este programa de simulación de daño. Un análisis posterior, dará cuenta de la concentración de defectos paramagnéticos, cuya estimación se llevará a cabo teniendo en cuenta algunas consideraciones expuestas más adelante.

A partir de SRIM, se puede estimar la cantidad de átomos de flúor implantados (apartado 2.2). Las unidades de implantación de la simulación son $(\text{iones/cm}^3)/(\text{iones/cm}^2)$. De esta manera, sólo hay que multiplicar por la fluencia, que resultó ser de $10^{14} \text{ iones/cm}^2$ medida experimentalmente y se obtiene la concentración a cada profundidad x . Puesto que SRIM da valores discretos de x , en este caso cada $\Delta x = 1500 \text{ \AA}$, cada valor de concentración corresponderá a una capa de volumen $V = 1500 \text{ \AA} \times S$. Multiplicando la concentración por V , se obtiene el número de iones implantados en cada capa. También tienen estas unidades de $(\text{átomos/cm}^3)/(\text{iones/cm}^2)$, los puntos de la distribución de los átomos desplazados (*recoil atoms*) de Si y O que salen despedidos de su posición. Por tanto, a partir de las distribuciones

simuladas por SRIM, se puede calcular su concentración y el número de desplazamientos de Si y O en cada capa. En la Figura 6.6 aparecen representadas el número y las concentraciones de átomos de flúor implantados y los desplazamientos de Si y O en función de la profundidad. Como se puede observar, el número de átomos desplazados de oxígeno es mayor, debido a que su energía de desplazamiento ($E_d \approx 10 \text{ eV}$) es menor que la del silicio ($E_d \approx 20 \text{ eV}$)(apartado 2.2). También se observa cómo cerca del rango proyectado se producen la mayoría de desplazamientos de átomos de silicio y oxígeno.

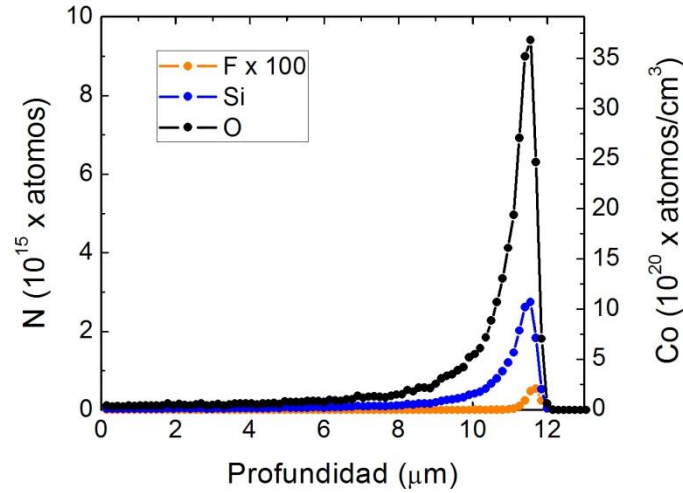


Figura 6.6. Distribuciones de desplazamientos de átomos de oxígeno (línea negra) y silicio (línea azul), junto con la distribución de los iones flúor implantados (línea naranja), cuyo valor se ha multiplicado por 100 para poderla observar. Los puntos se han unido con líneas como guía para el ojo.

Como vimos en el apartado 2.2, el ión penetra en el material perdiendo energía debido a las *colisiones nucleares* y a las *colisiones electrónicas*. Las colisiones nucleares producen desplazamientos en los átomos constituyentes del material y las colisiones electrónicas crean pares electrón-hueco, que por tanto, dan lugar a la formación de nuevos defectos en el material. Las distribuciones que representan la pérdida de energía del ión por las colisiones electrónicas y nucleares a cada profundidad (dE_e/dx y dE_N/dx , respectivamente) se representan en la Figura 6.7.

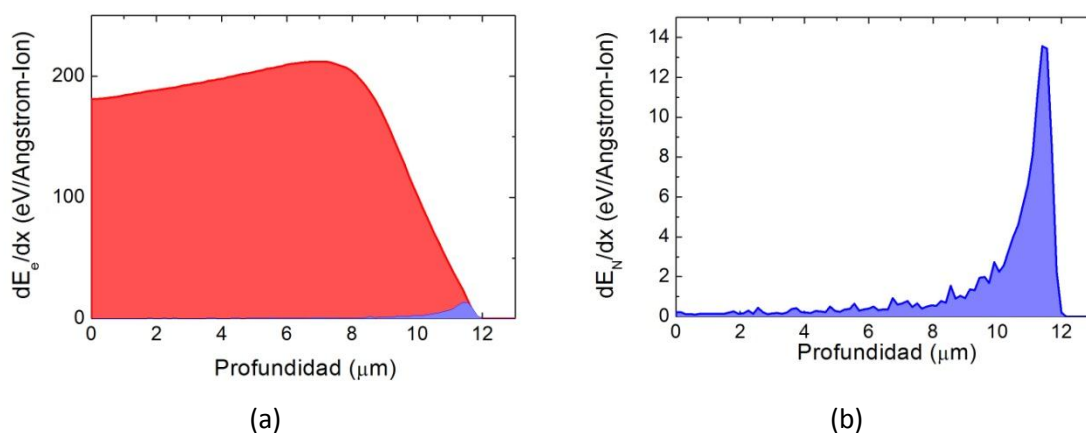


Figura 6.7. Pérdida de energía del ión en función de la profundidad debido a las colisiones electrónicas (a) y a las colisiones nucleares (a) y (b).

6.4 Discusión

De los espectros de RPE medidos a baja temperatura, se observa que la relación de intensidad entre las líneas NBOHC y POR, es similar a la que se obtiene de las irradiaciones con neutrones. En concreto, las líneas del POR son más intensas que las del NBOHC (Figura 6.2). Esto indica claramente que los mecanismos de producción de defectos paramagnéticos son análogos en ambas irradiaciones. Los efectos de la colisión que producen desplazamientos de átomos constituyentes de la red parecen ser la principal causa de generación de la concentración tan alta de defectos POR. No obstante, existen diferencias notables en la anchura de línea de los espectros entre estos dos tipos de irradiación. En concreto, la anchura que presentan las líneas de POR en las implantaciones es mayor que en las de neutrones (Figura 6.2). Más adelante se analizan las posibles causas de ese ensanchamiento.

Los tratamientos térmicos en las muestras implantadas con flúor han revelado, al igual que en el caso de los neutrones, la existencia de dos variantes de radical peróxido, el POR(I) asociado al daño de tipo electrónico y el POR(II) asociado al daño por colisión. Este último, análogamente al caso de la irradiación con neutrones, se crearía por el efecto de colisión directa de los iones con los átomos de oxígeno constituyentes, desplazándolos hacia sitios intersticiales de la red. No obstante, esta creación forzosa en el caso de las implantaciones crea aún más desorden en el material que los neutrones. Esto se observa sobre todo, en el aumento del ancho en las distribuciones de los valores de la matriz g dado por el parámetro δ (Tabla 6.2) con respecto al obtenido en neutrones (Tabla 5.1).

Al igual que el defecto POR, y como se comentó en las irradiaciones con neutrones (Apartado 5.3) el defecto E' podría presentar otra variante debida a las colisiones de los iones. Dicha variante sería distinta a la que pudiesen presentar los neutrones, puesto que los valores g_1 y g_2 obtenidos de los espectros son diferentes a los de los espectros obtenidos a alta fluencia de neutrones (Tabla 6.1), mostrando una simetría del defecto más ortorrómbica. No obstante, es probable que estas diferencias con respecto a la irradiación con neutrones tengan que ver con el mayor daño acumulado en la muestra que crea entornos de defecto distintos. En los dos

casos se explicaría porque la parte del espectro a g_3 es más ancha en las implantaciones con flúor.

a) Anchura de línea

En cuanto al aumento en la anchura de los espectros de RPE correspondientes a los defectos POR(I) y POR(II) con respecto a la irradiación con neutrones, sobre todo del POR(II) cuyo ancho de línea empleado en la simulación es casi 4 veces mayor, podría ser debido a diversas causas. La mayor concentración de defectos en toda la zona dañada sería una de ellas, dado que esto genera por un lado mayor desorden en esta zona de implantación, produciendo variaciones del campo cristalino mayores (distribuciones en los valores de la matriz g más anchas), y por otro lado, una mayor interacción entre los espines a través de la interacción dipolar, como se estudiará más adelante. Este aumento en el ancho con respecto a neutrones también podría ser debido a la interacción hiperfina con el flúor ($I = 1/2$), que queda implantado a una profundidad determinada. La interacción hiperfina con el ^{29}Si (4,67 %), ^{17}O (0,038 %) y H quedan descartadas, o bien porque no se encuentran en cantidad suficiente, bien porque no se observan las líneas típicas en los espectros RPE asociadas a estas especies [1, 2].

Con respecto al aumento del ancho de línea en los espectros de RPE del defecto E' en comparación con las irradiaciones de neutrones y gamma, también puede ser debido a las causas anteriores, es decir, la interacción dipolar, las variaciones de campo cristalino debidas al daño acumulado y la interacción hiperfina con el flúor.

Como ya se comentó en el apartado 6.3, debido a que las implantaciones producen distribuciones de átomos de Si y O desplazados, de iones de flúor implantados y de pérdida de energía a cada profundidad, es razonable pensar que las concentraciones para cada tipo de defecto paramagnético podría ser diferentes a cada profundidad. Esto influye a la hora de estimar cuales son las causas del ensanchamiento producido en cada una de las líneas de los defectos POR(I), POR(II) y E'. Por tanto, para el análisis de estas posibles causas es preferible manejar los datos de simulación por SRIM, como se pretende a continuación.

b) Distribuciones SRIM y defectos paramagnéticos.

Los experimentos de implantación con protones en $\alpha\text{-SiO}_2$ realizados por Hosono, muestran que las concentraciones de defectos Si-Si, POR y E' a cada profundidad [3, 4], siguen una distribución parecida a la distribución de daño por excitación electrónica simulada por SRIM. En sus experimentos, los perfiles de concentración de defectos en función de la profundidad, se obtienen mediante la sucesiva reducción de espesor de la zona dañada por abrasión, realizando medidas de AO y RPE en cada etapa de reducción hasta que no se detectan defectos paramagnéticos. Sin embargo, este autor no tiene en cuenta las distribuciones de desplazamientos de átomos constituyentes, donde los desplazamientos de oxígeno podrían ser claves en la formación de defectos tipo POR.

A continuación, se va a intentar analizar el daño producido en este tipo de sílice implantada con iones F^{5+} a 20 MeV con el fin de explicar los efectos producidos en la anchura de los espectros RPE y teniendo en cuenta estos desplazamientos.

Siguiendo la idea del capítulo 5, que considera la formación del POR(II) por colisión directa de los neutrones con los átomos de oxígeno constituyentes de la red (apartado 5.3), se puede suponer que la distribución de los átomos desplazados de oxígeno simulados por SRIM es la misma que la de defectos POR(II) producidos. Por otro lado, el POR(I) se produciría por efecto de las colisiones electrónicas, las cuales generan a priori defectos E' y NBOHC que pueden transformarse en defectos POR(I), por ejemplo, por la difusión de átomos de oxígeno (expresiones 2.27 y 2.29). Por tanto, la distribución SRIM correspondiente a la distribución de átomos para este defecto coincidiría con la pérdida de energía electrónica dE_e/dx (Figura 6.7). A partir de esta hipótesis, se puede calcular la concentración de centros paramagnéticos y el número total de espines a cada profundidad del material (Figura 6.8).

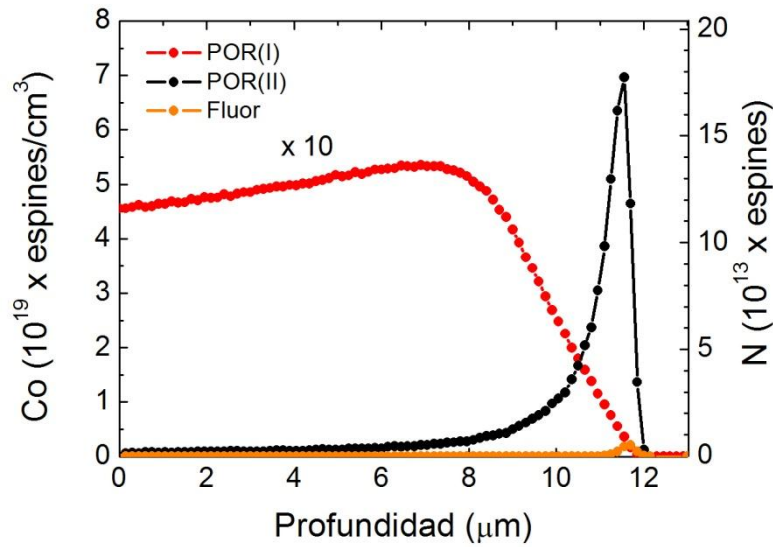


Figura 6.8. Concentración y número de espines de los defectos POR(I) (puntos rojos) y POR(II) (puntos negros) en función de la profundidad, calculadas a partir de las distribuciones obtenidas mediante SRIM y bajo ciertas consideraciones (véase texto). También se representa el número de espines y la concentración de átomos implantados de F^{5+} a 20 MeV (puntos naranjas). Los puntos se han unido con líneas como guía para el ojo.

Los resultados de la Figura 6.8 obtenidos bajo dicha suposición, muestran que la mayor parte de defectos POR(II) se acumularía en la zona de implantación, en una anchura de $\sim 1 \mu m$. Dado que la concentración es muy alta a esa profundidad se hace necesario estimar el posible ensanchamiento dipolar de cada línea en los espectros de RPE. Por otro lado, el flúor podría influir en la anchura de los espectros RPE pertenecientes a este defecto a través de la interacción hiperfina, puesto que esta especie también se concentra en su mayor parte a esa profundidad.

Con respecto a la interacción dipolar, se ha calculado la anchura que produce esta interacción teniendo en cuenta la distribución de defectos POR(II) de la Figura 6.8. Para dicho cálculo se ha

empleado la expresión (6) del Apéndice B, donde se considera que estos defectos se disponen homogéneamente según una red cúbica. Los resultados de ensanchamiento obtenidos a cada profundidad se representan en la Figura 6.9.

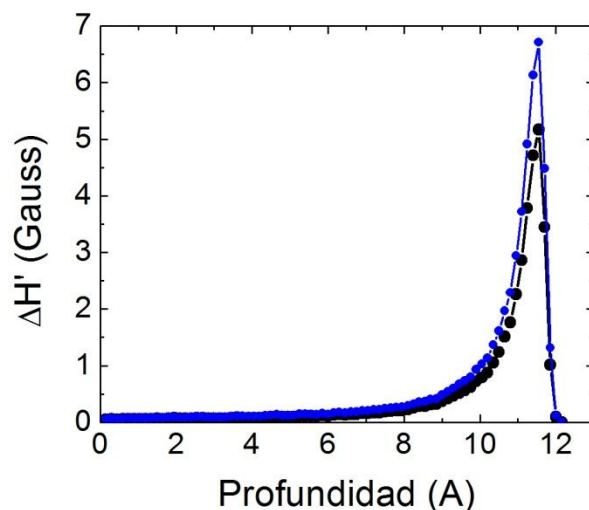


Figura 6.9. Cálculo de la anchura debida a la interacción dipolar en función de la profundidad teniendo en cuenta que los defectos POR(II) (puntos negros) y los defectos POR(II) más los generados por la línea ancha (puntos azules), se distribuyen igual que los átomos desplazados simulados por SRIM. Los puntos se han unido como guía para el ojo.

El valor de anchura para cada transición obtenido para la simulación de espectros RPE correspondientes al POR(II), resultó ser de $\sim 6,9$ G (Tabla 6.2), valor superior a los calculados por la interacción dipolar a cualquier profundidad (puntos negros de la Figura 6.9), por tanto, parece ser que la interacción dipolar no es la causa del ensanchamiento de línea del POR(II); aunque a $\sim 11 \mu m$ los valores de anchura se acercan bastante. Podría ser que la distribución simulada fuese muy distinta de la real o que una cantidad importante del resto de defectos estuviese también acumulada en esa zona. Si los defectos asociados a la línea ancha siguieran la misma distribución que los POR(II), los resultados de ensanchamiento dipolar se acercarían más al ancho de línea observado en los espectros (línea azul, Figura 6.9).

Hay que señalar que el POR(I) no podría seguir la distribución de oxígenos desplazados, puesto que la mayor parte de los valores de anchura estimados por la interacción dipolar en esa zona son entre 3 y 5 veces mayores al obtenido en la simulación de espectros RPE (Tabla 6.2). Por la misma razón, el NBOHC no podría distribuirse de esa manera, puesto que la anchura de línea de cada transición es de 2,25 G. Tampoco podría el E', cuya anchura de línea resulta ser de 1,4 G (Tabla 6.1).

Por tanto, los cálculos indican que los defectos E', NBOHC y POR(I) se forman siguiendo la distribución casi uniforme dada por el daño electrónico (Figura 6.7 a). En este caso, también se puede estimar el ensanchamiento dipolar producido en la zona de daño electrónico,

resultando ser de $\sim 1,0$ G, un poco menor que el ancho de línea obtenido para todos los defectos (Tabla 6.1, Tabla 6.2, y 4.1).

Con respecto a los defectos asociados a la línea ancha, es probable que sigan la distribución de pérdida de energía electrónica dE_e/dx . Si se considera distribuida de esta manera, la anchura calculada mediante la interacción dipolar incluyendo este defecto asociado a la línea ancha es de $\sim 1,2$ G, valor cercano al obtenido de las simulaciones para el defecto POR(I) y al obtenido para el defecto E' de los espectros, que es 1,4 G para ambos defectos (Tabla 6.1, Tabla 6.2). Además, el hecho de que los dos defectos muestren la misma anchura, coincide con esta suposición. Por tanto, es probable que los defectos asociados a la línea ancha se distribuyan conforme a dE_e/dx . Este resultado está de acuerdo con la suposición que se hizo en las irradiaciones con neutrones para este defecto, que consistía en considerar este defecto situado muy cerca del rastro que deja el ión desplazado por efecto de los neutrones, lo que crea un entorno muy distorsionado.

Por último, dejando atrás la hipótesis inicial de que los POR(II) se acumulan en la zona de desplazamientos simulada por SRIM y suponiendo que todos los defectos siguen la distribución de daño electrónico (dE_e/dx), se obtiene una anchura media de ~ 2 G debida a la interacción dipolar. Esta anchura es un 40% mayor que la obtenida en la simulación del POR(I) y la obtenida para el defecto E'. Por tanto, suponer que todos los defectos se disponen siguiendo la distribución de daño electrónico queda descartada.

Con respecto a la estimación del ensanchamiento debido a la interacción hiperfina con el flúor, primeramente se asume la hipótesis inicial de que los POR(II) se acumulan en la zona de desplazamientos simulada por SRIM; también se asume que a cada profundidad los átomos de flúor y los POR(II) se distribuyen homogéneamente. A partir de esta aproximación, es posible estimar la fracción de átomos de POR(II) que quedan a una distancia r del átomo de flúor y que sienten dicha interacción. Si se toma una distancia razonable para que exista la interacción dipolar, por ejemplo $n = 3$ veces la distancia interatómica media ($d_A \sim 2,5$ Å), la cantidad de POR(II) cercanos se puede calcular mediante la siguiente expresión (Apéndice B):

$$N_T = \frac{4}{3}\pi n^3 d_A^3 S(\Delta x) \sum_{x=\Delta x}^{m\Delta x} \{F\}(x) \{POR_{II}\}(x) \quad (6.1)$$

siendo $S(\Delta x)$ el volumen a cada profundidad, $\{F\}(x)$ y $\{POR_{II}\}(x)$ las concentraciones de los átomos de flúor y POR(II), respectivamente, a cada profundidad x , y m un número entero que representa el número de puntos. A partir de esta expresión, el número total de POR(II) que se ven afectados por la interacción hiperfina resulta ser de $N_T = 4,39 \times 10^{11}$, cantidad indetectable mediante RPE. Por tanto, la interacción hiperfina no es la causa del ensanchamiento de líneas del POR(II). Tampoco lo sería del defecto E' puesto que el número de espines afectados por esta interacción sería aún menor.

Todos los resultados expuestos anteriormente, apuntan a la hipótesis inicial de que los defectos POR(II) y los que generan la "línea ancha" en los espectros RPE se distribuyan de la misma forma que los desplazamientos de oxígeno por SRIM, y que los defectos E', NBOHC y POR(I) lo hagan siguiendo la distribución de daño electrónico en una zona mucho más ancha.

Por otro lado, es probable que el aumento del ancho de cada línea con respecto a los de neutrones, observado en las líneas de RPE del POR(II) sea debida a la interacción dipolar y que el producido en las de los defectos E' y POR(I) se deba a las variaciones de campo cristalino por el daño acumulado. No obstante, para probar estos resultados previos con fiabilidad, sería necesario llevar a cabo un experimento de abrasión de la superficie por acción mecánica y medir los perfiles reales de concentración de defectos con la profundidad.

6.5 Conclusiones

La concentración media defectos obtenida considerando sólo la zona implantada, indica que la implantación con iones de F^{5+} a 20 MeV produce un mayor daño acumulado por unidad de volumen que las irradiaciones con neutrones.

Se ha obtenido que la relación de intensidad entre las líneas POR y NBOHC en la implantación es similar a la que ocurre irradiando con neutrones; además, aparece la línea ancha en las implantaciones. Esto indica que los mecanismos de creación de defectos son similares en ambos tipos de irradiación.

El análisis de los tratamientos térmicos ha revelado de nuevo la existencia de las dos variantes de radical peróxido, POR(I) y POR(II), ya observadas en neutrones. El POR(I) se crearía por daño electrónico y el POR(II) por colisión directa de los iones con los átomos constituyentes de la red. El aumento en el ancho de las distribuciones de los valores g del defecto POR(II) con respecto a neutrones, indica un mayor desorden en la zona implantada por efecto del mayor daño acumulado.

Los resultados de simulación obtenidos mediante SRIM y los cálculos de interacción dipolar apuntan a que los defectos E', NBOHC y POR(I) siguen la distribución de pérdida de energía electrónica dE_e/dx y los defectos POR(II) la distribución de átomos desplazados de oxígeno por efecto de la colisión. Parece que la línea ancha también sigue la misma distribución de pérdida de energía electrónica, confirmando la suposición en neutrones que consistía en el que defecto asociado a esta línea ancha está situado muy cerca del rastro que deja el ión desplazado por efecto de los neutrones, lo que crea un entorno muy distorsionado.

La simulación de los espectros POR(I) y POR(II) en la implantación de flúor ha mostrado un aumento en la anchura de las líneas con respecto a la irradiación con neutrones. Los resultados de simulación obtenidos mediante SRIM y los cálculos de interacción dipolar indican que en el caso del POR(I) este aumento es debido al daño acumulado mayor en las implantaciones. En el caso del POR(II) este aumento es probablemente que se deba a la interacción dipolar, puesto que todos los POR(II) se acumulan en un espesor de una micra.

La simetría del defecto E' más ortorrómbica que la que presenta en las irradiaciones con gamma y neutrones indica variaciones en el campo cristalino por efecto del daño acumulado que crea entornos diferentes de los defectos. Esto también podría explicar el aumento en la anchura de línea con respecto a la irradiación con neutrones.

Bibliografía

1. D. L. Griscom, Phys. Rev. B **20** (5), 1823 (1979).
2. E. J. Friebele, D. L. Griscom, M. Stapelbroek and R. A. Weeks, Physical Review Letters **42** (20), 1346-1349 (1979).
3. H. Hosono and N. Matsunami, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **141** (1998).
4. G. Pacchioni, L. Skuja and D. L. Griscom, *Defects in SiO₂ and Related Dielectrics: Science and Technology*. (Kluwer Academic Publishers, USA, 2000).

Apéndices:

Apéndice A: Estimación del ensanchamiento debido a la interacción dipolar electrónica.

El Hamiltoniano que describe la interacción dipolar entre dos electrones a y b que están separados a una distancia \vec{r}_{ab} es el siguiente (apartado 3.1.5):

$$\mathcal{H}_{d-d} = \frac{1}{r_{ab}} \frac{\mu_0 g_a g_b \mu_B^2}{4\pi} \left\{ \vec{S}_a \vec{S}_b - \frac{3}{r_{ab}^2} (\hat{S}_a \vec{r}_{ab}) (\hat{S}_b \vec{r}_{ab}) \right\} \quad (2)$$

donde μ_0 es la permeabilidad magnética en el vacío y μ_B el magnetón de Bohr; g_a, g_b y \vec{S}_a, \vec{S}_b son, respectivamente, los factores de desdoblamiento y los operadores vectoriales de momento angular de espín de los dos electrones. Para calcular el efecto de esta interacción en la anchura de línea de RPE, se considera la aplicación de un campo magnético B externo. La dirección de este campo B define el eje z según el que se orientan los vectores \vec{S}_a y \vec{S}_b . Por tanto, las componentes de espín toman los valores $S_{az}, S_{bz} = \pm 1/2$ y $S_{ai}, S_{bi} = 0$, siendo $i = x, y$. Tomando $g_a \approx g_b = g$:

$$\mathcal{H}_{d-d} = \pm \frac{1}{r_{ab}} \frac{\mu_0 g^2 \mu_B^2}{4\pi} \left\{ \frac{1}{4} - \frac{3}{4} \frac{1}{r_{ab}^2} \cos^2 \theta \right\} \quad (3)$$

siendo θ el ángulo que forman la dirección del campo magnético con el vector \vec{r}_{ab} . Como los defectos que se tratan en este trabajo muestran factores de desdoblamiento cercanos a g_e , podemos aproximar g_a y g_b al valor ~ 2 . Por tanto la expresión (3) queda como:

$$\mathcal{H}_{d-d} = \pm \frac{1}{r_{ab}^3} \frac{\mu_0 \mu_B^2}{4\pi} \{1 - 3 \cos^2 \theta\} \quad (4)$$

Como primera aproximación, para estimar la contribución al ancho de línea RPE de esta interacción, consideraremos que los iones paramagnéticos se distribuyen en el material homogéneamente y además que forman una red cúbica. Bajo este esquema cada espín desapareado estará rodeado de seis espines (Figura 10).

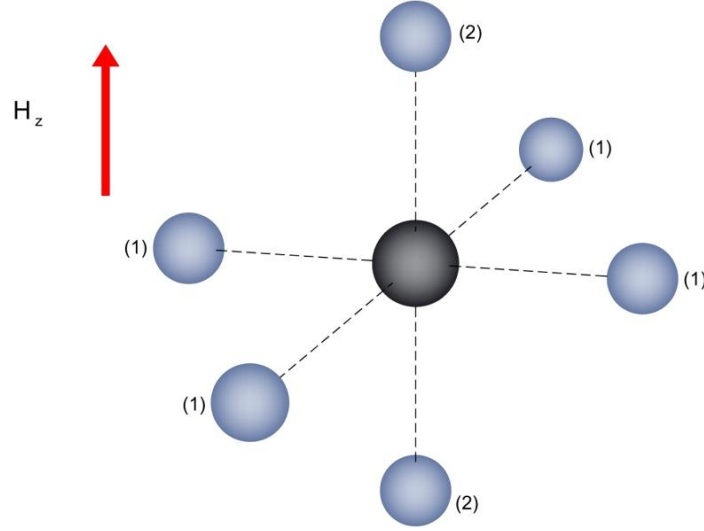


Figura 10. Esquema del espín rodeado por seis espines vecinos en configuración cúbica. H_z representa la dirección del campo magnético.

Según el esquema de la Figura 10, hay cuatro iones cuyo vector \vec{r}_{ab} forma un ángulo $\theta = 90^\circ$ (orientación 1), y dos que forman un ángulo de $\theta = 0^\circ$ (orientación 2) con respecto a la dirección del campo magnético.

En el caso de la orientación 1, el $\cos^2\theta = 0$ y en el caso de la orientación 2, el $\cos^2\theta = 1$. Teniendo en cuenta el número de iones en cada caso, y sumando la interacción de cada orientación la expresión (4) queda como:

$$\mathcal{H}_{d-a} = \pm \frac{2}{r_{ab}^3} \frac{\mu_0 \mu_B^2}{\pi} \quad \begin{array}{l} \text{Orientación} \\ 1 + 2 \end{array} \quad (5)$$

La expresión (5) expresa la variación en energía que se puede producir en la transición debida a la interacción dipolar con los iones vecinos. A partir de la condición de resonancia (expresión 3.3), se puede calcular la variación en campo magnético de esa transición:

$$g\mu_B\Delta H = \pm \frac{2}{r_{ab}^3} \frac{\mu_0 \mu_B^2}{\pi} \quad (6)$$

Esta variación se traduce en un perfil de línea gaussiano en los espectros (figura 3.4), puesto que no todos los espines están distribuidos homogéneamente en el material, ni presentan la misma orientación con respecto al campo magnético. A partir de la expresión (6) y tomando $g \approx 2$, se obtiene la anchura a media altura del perfil gaussiano debido a la interacción dipolar:

$$\Delta H' = \frac{2}{r_{ab}^3} \frac{\mu_0 \mu_B}{\pi} \quad (7)$$

Apéndice B: Cálculo aproximado del número de POR(II) cercanos al átomo de flúor implantado.

Considerando que los átomos de flúor implantados y los espines (que corresponden a los defectos POR(II)), se distribuyen homogéneamente, y que la concentración de espines es mayor que la de átomos de flúor, es decir, $\{N_s\} > \{F\}$, se va a calcular la cantidad de espines que quedan a una distancia r , que es n veces la distancia interatómica d_A o menor ($r \leq nd_A$), en función de las concentraciones.

Para realizar dicho cálculo, por simplicidad, se considera que los átomos de flúor se disponen de tal manera que forman una red cúbica (Figura 11a). De esta manera, cada átomo de flúor tendrá un volumen asociado V_F (volumen medio) que ocupa un átomo de F). Puesto que la concentración de espines es mayor que la de átomos de flúor, cada volumen V_F contendrá un número promedio de espines N_s' (Figura 11b). Este número de espines se puede calcular dividiendo la concentración de espines entre la concentración átomos de flúor implantados:

$$N_s' = \{N_s\}/\{F\} \quad (8)$$

Como se quiere calcular el número de espines que están a una distancia $r \leq nd_A$ del átomo de flúor, hay que calcular qué fracción de ellos están dentro de un volumen V_2 , que puede ser una esfera centrada en el átomo de flúor con radio $r = nd_A$ (Figura 11b):

$$(N_s')_F = N_s' \frac{V_2}{V_F} \quad (9)$$

Sustituyendo la expresión (8) en la expresión (9), y teniendo en cuenta que $V_F = 1/\{F\}$ y que $V_2 = \frac{4}{3}\pi(nd_A)^3$, se puede calcular el número de espines dentro del volumen V_2 en función de la concentración de espines. Si además se multiplica por el número total de átomos de flúor, se puede estimar el número total de espines que están a una distancia $r \leq nd_A$ de un número N_F de átomos de flúor:

$$(N_s')_T = \frac{4}{3}\pi n^3 d_A^3 \{N_s\} N_F \quad (10)$$

Debido a que en las implantaciones los átomos de flúor y los espines quedan implantados siguiendo una distribución de concentración con la profundidad x , el número de espines cercanos a los átomos de flúor variará según dicha profundidad. Si los valores de concentración se distribuyen cada Δx y la muestra tiene una superficie implantada de área S se tiene que $N_F(x) = S(\Delta x)\{F\}(x)$, que es el número de átomos de flúor en función de la profundidad. Sustituyendo en la expresión (10) y sumando todos los valores obtenidos a cada

profundidad, se obtiene la cantidad de espines N_T en muestra en función de las concentraciones obtenidas a cada profundidad, y que están a una distancia $r \leq nd_A$ de los átomos de flúor implantados:

$$N_T = \frac{4}{3}\pi n^3 d_A^3 S(\Delta x) \sum_{x=\Delta x}^{m\Delta x} \{F\}(x)\{N_s\}(x) \quad (11)$$

siendo m el número de puntos que tiene la distribución de átomos de flúor y espines.

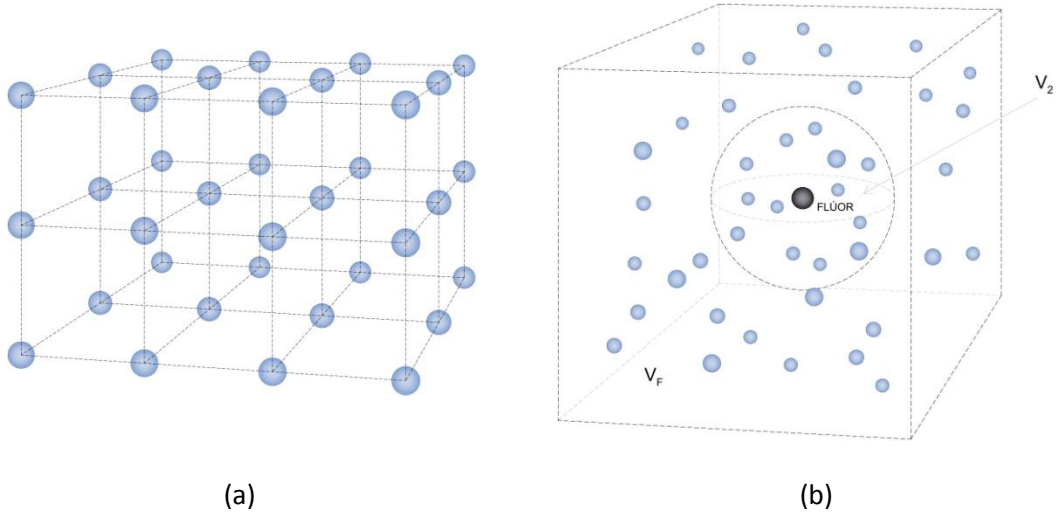


Figura 11. a) Distribución cúbica átomos de flúor; b) volumen V_F asociado a un átomo de flúor y esfera con volumen V_2 y radio r .

La distancia interatómica d_A puede estimarse considerando que todos los átomos del material se distribuyen homogéneamente formando una red cúbica. Puesto que la densidad es de $\rho = 2,2 \text{ g/cm}^3$ y los pesos moleculares de Si y O son $28,08 \text{ g/mol}$ y $15,99 \text{ g/mol}$, respectivamente, se puede calcular la concentración de átomos total, que resulta ser de $\{N\} = 6,62 \times 10^{22} \text{ átomos/cm}^3$. Como se considera una red cúbica entonces: $d_A = \frac{1}{\sqrt[3]{\{N\}}} \approx 2,5 \text{ Å}$